BLITZLICHT-, MASSEN- UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER PHOTOCYCLISIERUNG VON DIPHENYLAMINEN UND AROMATISCHEN ENAMINEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Thomas Wolff
aus Hagen

Göttingen 1975

BLITZLICHT-, MASSEN- UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER PHOTOCYCLISIERUNG VON DIPHENYLAMINEN UND AROMATISCHEN ENAMINEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Thomas Wolff
aus Hagen

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof. Dr. A. Weller
Korreferent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner
Tag der mündlichen Prüfung: 31. 10. 1975

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie - Abteilung Spektroskopie - in Göttingen in der Zeit von November 1972 bis Juni 1975 ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Weller danke ich für die Erlaubnis, diese Arbeit in seiner Abteilung durchführen zu dürfen, und für sein förderndes Interesse.

Bei den Herren Dr. K.-H. Grellmann und Dr. W. Kühnle bedanke ich mich für die Überlassung des Themas und die beispielhafte Betreuung der Arbeit, die sich in ständiger Diskussionsbereitschaft und zahlreichen fruchtbaren Anregungen äußerte.

Frau H. Heins habe ich zu danken für die Bereitstellung der gereinigten Lösungsmittel und für ihre Hilfe bei den massen- und kernresonanzspektroskopischen Messungen. Ebenso bedanke ich mich bei Fräulein M. Engelmann, die mir bei der Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen geholfen hat.

Herrn U. Suckow danke ich, weil er sein Programm zur Auswertung von Abklingkurven zur Verfügung gestellt und sich stets bei technischen Schwierigkeiten mit den Blitzlichtapparaturen sofort hilfsbereit gezeigt hat.

Bei Herrn Dr. E. Grell bedanke ich mich für die Aufnahme der 270-MHz-NMR-Spektren und seine Hinweise zur Deutung.

Den Werkstätten des Instituts gilt mein Dank für die sehr gute Zusammenarbeit, insbesondere Herrn H. Linne, der die für diese Arbeit unabdingbaren Bestrahlungsgefäße hergestellt hat.

Allen ungenannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern gebührt mein Dank für die hilfsbereite Zusammenarbeit und das gute Betriebsklima.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534917_0025

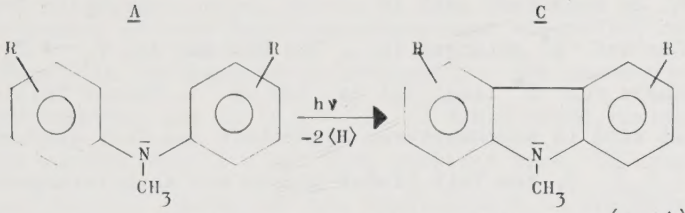
Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung und Aufgabenstellung	S. 1
2.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	S. 8
2.1.	Zur Struktur des THC	S. 8
2.2.	Untersuchungen am N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin	S. 15
2.3.	Diskussion der Ergebnisse aus 2.1. und 2.2.	S. 24
2.4.	Untersuchungen an 2-substituierten N-Methyldiphenylaminen	S. 29
2.4.1.	2-Nitro-N-methyldiphenylamin	S. 29
2.4.2.	2-Amino-N-methyldiphenylamin	S. 31
2.4.3.	2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin	S. 38
2.4.4.	2-Cyano-N-methyldiphenylamin	S. 45
2.5.	Diskussion der Ergebnisse aus 2.4.	S. 51
2.6.	Untersuchungen an sekundären Diphenylaminen	S. 56
2.6.1.	2-Nitrodiphenylamin, 2-Aminodiphenylamin, 2-Carbomethoxydiphenylamin	S. 56
2.6.2.	Diphenylamin	S. 58
2.6.3.	2,4,6-Trimethyldiphenylamin	S. 63
2.6.4.	2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin	S. 66
2.7.	Diskussion der Untersuchungen an sekundären Diphenylaminen und Vergleich mit tertiären Aminen	S. 68
2.8.	Untersuchungen an aromatischen Enaminen	S. 70
2.8.1.	1-(N-Methylanilino-)cyclohexen	S. 73
2.8.2.	β-(N-Methylanilino-)styrol	S. 76
2.8.3.	1,2-Dihydro-4-(N-methylanilino-)naphthalin	S. 83
2.8.4.	5,5-Dimethyl-3-(N-methylanilino-)cyclohex-2-en-1-on	S. 86
2.9.	Diskussion der Enaminuntersuchungen und Vergleich mit den Diphenylaminen	

3. Zusammenfassung S. 98
4. Darstellung der untersuchten Substanzen S. 100
4.1. Darstellung von 2-Nitro-N-methyldiphenylamin S. 100
4.2. Darstellung von 2-Amino-N-methyldiphenylamin S. 101
4.3. Darstellung von 2-Cyano-N-methyldiphenylamin S. 103
4.4. Darstellung von 2-Carbomethoxydiphenylamin und 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin S. 105
4.5. Darstellung von 2,4,6-Trimethyldiphenylamin und N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin S. 107
4.6. Darstellung von Diphenylamin-N-d_1 S. 111
4.7. Darstellung der Enamine S. 111
5. Beschreibung der benutzten Geräte und Apparaturen S. 114
5.1. Benutzte käufliche Geräte S. 114
5.2. Bestrahlungsgefäße S. 115
5.3. Apparatur zur Kühlung von Küvetten S. 118
5.4. Die Blitzlichtapparaturen S. 120
6. Beschreibung der durchgeführten Versuche S. 121
6.1. Bestrahlungen S. 121
6.2. Trennung von Reaktionsprodukten S. 122
6.3. Blitzexperimente und Küvettenbestrahlungen S. 123
6.4. Massenspektrometriebedingungen S. 124
7. Literaturverzeichnis S. 125
8. Lebenslauf S. 128

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Photoreaktion von Diphenylaminen (A) zu Carbazolen (C)



wurde in den letzten Jahren gründlich untersucht [1-14]. Dabei konnte folgender Reaktionsmechanismus nachgewiesen werden (Abb. 1.1):

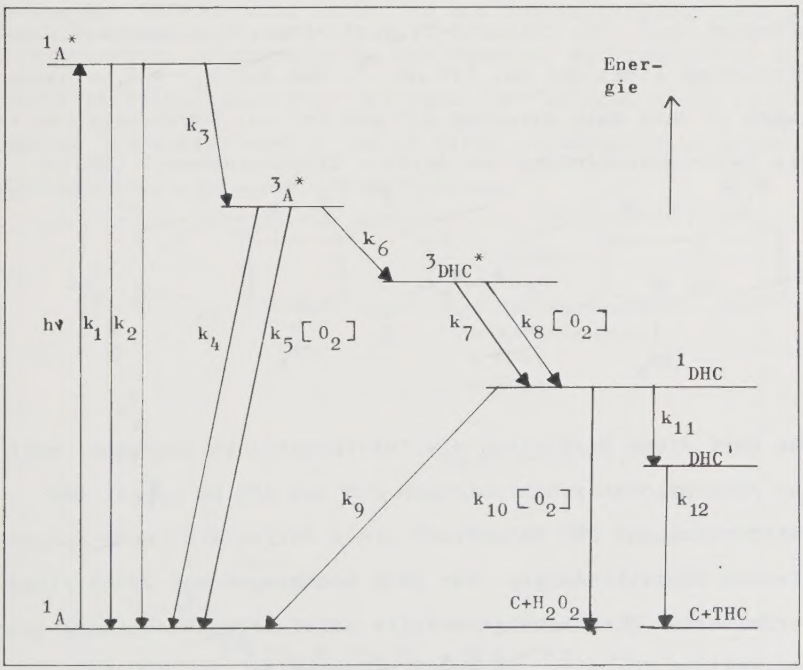
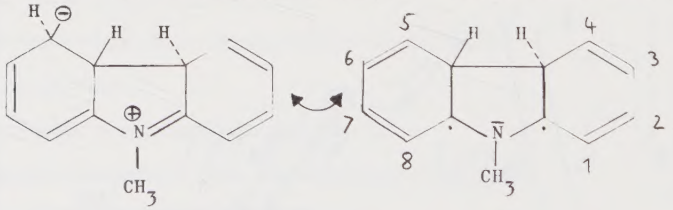


Abb. 1.1: Reaktionsschema für die Carbazolbildung aus Diphenylaminen

Durch Absorption eines Lichtquants hv geht das Amin vom Singlett Grundzustand ^1A in den ersten angeregten Singlett-Zustand $^1A^*$ über, von dort kann es Fluoreszenzlicht emittieren (k_1) oder strahlungslos (k_2) in den Grundzustand ^1A zurückfallen. Es kann aber auch in seinen ersten angeregten Triplett-Zustand $^3A^*$ gelangen (k_3). Das Maximum des $T_1 \longrightarrow T_n$ - Überganges von $^3A^*$ liegt bei ca. 520 nm [7]. Dieser Triplett-Zustand wird in Gegenwart von Sauerstoff zum Teil gelöscht ($k_5 \; [O_2]$), zum Teil findet jedoch mit Aktivierungsenergien zwischen 3 und 7 kcal/Mol eine adiabatische Photocyclisierung (k_6) zum Triplett-Zustand einer kurzlebigen Zwischenverbindung $^3DHC^*$ statt, die dann in ihren Grundzustand ^1DHC übergeht (k_7). Das Triplett-Triplett-Absorptionsmaximum dieser Verbindung liegt bei ca. 430 nm [7], das des $S_o \longrightarrow S_1$ - Übergangs je nach Amin zwischen 600 und 650 nm. Wahrscheinlich ist die Zwischenverbindung das 4a,4b - Dihydrocarbazol (DHC) :



Man darf diese Verbindung als Zwischenprodukt annehmen, weil das Absorptionsmaximum zwischen 600 und 650 nm liegt. Das zwitterionische DHC entspricht einem Polyen mit sechs konjugierten Doppelbindungen, das nach Rechnungen auf Grund eines verfeinerten Elektronengasmodells unter Berücksichtigung eines Störfaktors für die $>N\overset{\oplus}{\text{——}}R$ - Gruppe bei ca. 600 nm absorbieren sollte [5]. Bei der Bestrahlung von Stilbenlösungen

entsteht ein entsprechendes Produkt, das 4a,4b-Dihydrophenanthren, dessen Struktur gesichert ist und das ähnlich weiterreagiert wie das DHC [15-22]. Beim Abbau des DHC konkurrieren die drei Prozesse k_9, $k_{10}\ [O_2]$ und k_{11} miteinander. Je nach Reaktionsbedingungen wird einer davon bevorzugt. In luftgesätigten Lösungen ist die pseudomonomolekulare Reaktion mit O_2 ($k_{10}\ [O_2]$) dominierend, weswegen nahezu ausschließlich C und H_2O_2 gebildet wird. In sauerstofffreien Lösungen laufen nur die Reaktionen k_9 — Ringöffnung zurück zu ^1A — und k_{11} — Umlagerung des DHC in ein stabileres DHC' — ab. Die Geschwindigkeitskonstante $k = k_9 + k_{11}$ des anaeroben DHC-Zerfalls wurde für das N-Methyldiphenylamin in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Temperatur mit einer Blitzlichtapparatur bestimmt. Der Zerfall folgt im gesamten Temperaturbereich und in allen Lösungsmitteln einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

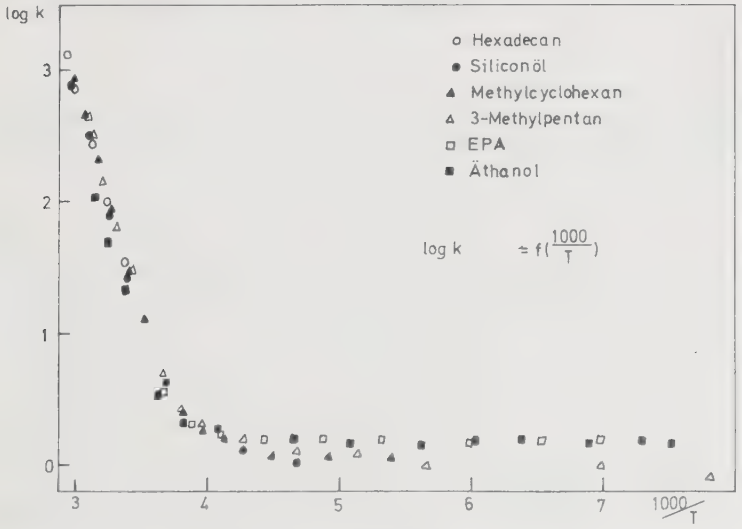
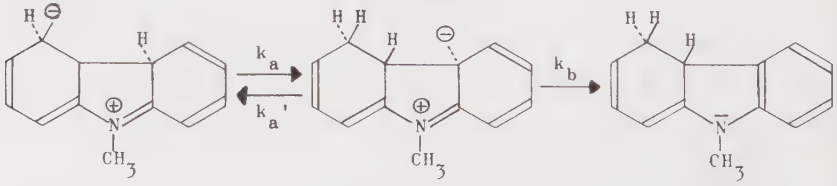


Abb. 1.2: DHC-Zerfall für N-Methyldiphenylamin in entgasten Lösungen verschiedener Lösungsmittel. $k = k_9 + k_{11}$

Mit Hilfe des Arrhenius'schen Ansatzes für die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt sich aus diesen Messungen das in Abb. 1.2 wiedergegebene Diagramm. Daraus geht hervor, daß am Zerfall des DHC unter Sauerstoffausschluß zwei Prozesse mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie beteiligt sind. Da die Quantenausbeute der Carbazolbildung mit fallender Temperatur zunächst sehr stark zunimmt, um dann bei weiterer Temperaturerniedrigung konstant zu bleiben, kann der nahezu temperaturunabhängige Teil der Arrheniuskurve eindeutig der beim N-Methyldiphenylamin zur Carbazolbildung führenden Umlagerungsreaktion k_{11} zugeordnet werden, während der temperaturabhängige Hochtemperaturteil der Ringöffnungsreaktion k_9 zugeschrieben werden muß. Aus dem Arrheniusdiagramm (Abb. 1.2) läßt sich für k_9 eine Aktivierungsenergie von 16,5 kcal/Mol ermitteln, für k_{11} ist die Aktivierungsenergie geringer als 0,15 kcal/Mol. Die Frequenzfaktoren betragen 2×10^{13} sec^{-1} für k_9 und 1 sec^{-1} für k_{11} [5]. Im Falle des N-Methyldiphenylamins disproportioniert das DHC' (k_{12}) in N-Methylcarbazol und N-Methyltetrahydrocarbazol (THC) [9]. Zur Erklärung der Temperaturunabhängigkeit von k_{11} wurde angenommen, daß die Umlagerung über das folgende vorgelagerte Gleichgewicht verläuft [9]:



DHC (I) (II) DHC' (III)

Schema I

Es gibt Hinweise auf eine konrotatorische Bewegung der H-Atome bei der DHC-Bildung an den Ringschlußstellen 4a,4b, die diese H-Atome im DHC transständig werden läßt [29]. Nimmt man weiter an, daß das freie Elektronenpaar an C_5 in einem sp^3 - Hybridorbital lokalisiert und cis-ständig zu dem H-Atom an C_{4b} ist, so ist vorstellbar, daß die 1,2-H-Verschiebung der Reaktionen k_a und k_a', sehr viel schneller ist als die Reaktion k_b, weil bei diesem letzten Schritt eine trans H-Verschiebung vorliegt.

Aus dem Reaktionsschema auf Seite 4 ergibt sich für das Verschwinden von I der Ausdruck [9]

$$-\frac{d\,[I]}{d\,t} = \frac{k_a \cdot k_b}{k_a'+k_b} \cdot [I] \qquad (1)$$

Wenn $k_a' \gg k_b$ ist, wird mit der Arrhenius'schen Beziehung $k = k^o.\exp(-E/RT)$ aus (1)

$$-\frac{d\,[I]}{d\,t} = \frac{k_a^o \cdot k_b^o}{k_a'^o} \cdot [I] \cdot \exp \frac{-(E_a + E_b - E_a')}{R\,T} \qquad (2)$$

Die experimentell gefundene sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Reaktion I⟶III kann nun dadurch zustande kommen, daß

$$(E_a + E_b) - E_a' \approx 0$$

und damit aus (2) der temperaturunabhängige Ausdruck

$$-\frac{d\,[I]}{d\,t} = \frac{k_a^o}{k_a'^o} \cdot k_b^o \cdot [I] \qquad (3)$$

wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten drei Themenkreise bearbeitet werden:

1. Läßt sich die auf S. 4 f erläuterte Umlagerung, die zur Erklärung der Temperaturunabhängigkeit von k_{11} angenommen wurde, experimentell weiter stützen? Kann man das DHC', das als Voraussetzung für das Auftreten der Disproportionierung in Carbazol (C) und Tetrahydrocarbazol (THC) beim N-Methyldiphenylamin postuliert werden mußte, nachweisen und Aussagen über seine Struktur machen? Wie ist die Struktur des THC und wie der Mechanismus der Disproportionierung? Ergeben sich Unterschiede, wenn an den Ringverknüpfungsstellen nicht nur H-Atome sitzen, wenn also ortho-substituierte Diphenylamine untersucht werden?
2. Sekundäre Diphenylamine zeigen oft ein stark unterschiedliches Verhalten im Vergleich mit tertiären. Es sollte untersucht werden, bei welchen Reaktionsschritten sie von dem Schema in Abb. 1.1 abweichen.
3. Kann ein Mechanismus wie bei der Diphenylamincyclisierung (Abb. 1.1) auch für aromatische Enamine nachgewiesen werden?

Der erste und zweite Themenkreis erfordern die Produktanalyse von bestrahlten Diphenylaminen. Dazu waren präparative Bestrahlungen notwendig. Labile, sauerstoffempfindliche Substanzen mußten getrennt und ihre Struktur ermittelt werden. Dazu wurden Tieftemperatur-UV-Messungen, massen- und kernresonanzspektrometische Untersuchungen und gekoppelte gaschromatographisch-massenspektrometrische Messungen durchgeführt. Auch

blitzlichtspektroskopische Experimente im msec- und nsec-Bereich waren erforderlich. Diese Technik wurde auch zur Bearbeitung des dritten Themenkreises eingesetzt.

Die Arbeit enthält auch einen organisch präparativen Teil, da nicht alle untersuchten Substanzen in der Literatur beschrieben waren oder teilweise andere Synthesewege beschritten wurden.

2. Experimentelle Ergebnisse und Diskussionen

2.1 Zur Struktur des Tetrahydrocarbazols

Bei der Bestrahlung von N-Methyldiphenylamin unter N_2 bei $-70^{\circ}C$ entsteht durch Disproportionierung von DHC' je zur Hälfte N-Methylcarbazol (C) und Tetrahydrocarbazol (THC) [9].

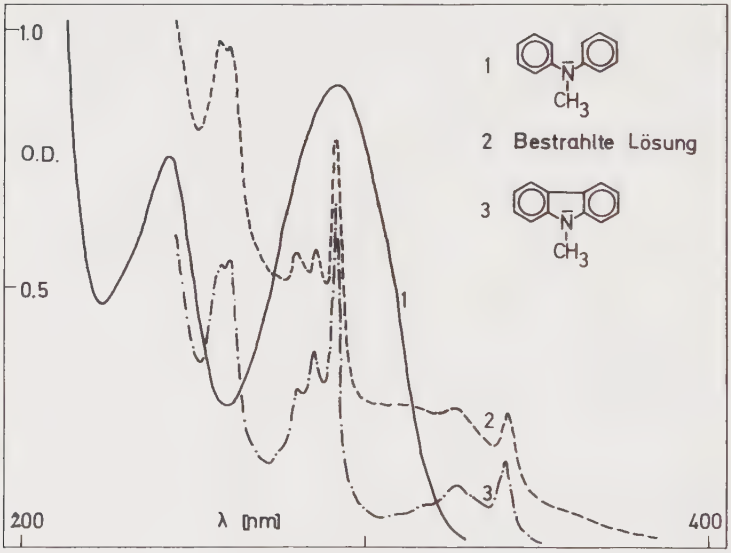


Abb. 2.1: Absorptionsspektren von N-Methyldiphenylamin (1), von der bei $-70^{\circ}C$ bestrahlten Lösung — C + THC — (2) und von C (3), gemessen bei + $23^{\circ}C$ in Isopentan

Um die Struktur des THC zu ermitteln, wurden von der Mischung der Bestrahlungsprodukte NMR-Spektren aufgenommen (Abb. 2.2 unten und Abb. 2.2a). Man erkennt darin drei N-Methylsignale (δ = 3.9; 3.6; 3.3 ppm) anstatt der erwarteten zwei für C und THC. Das bedeutet, daß neben C (N-Methylsignal bei δ = 3,9 ppm) zwei Hydrocarbazole entstanden sind.

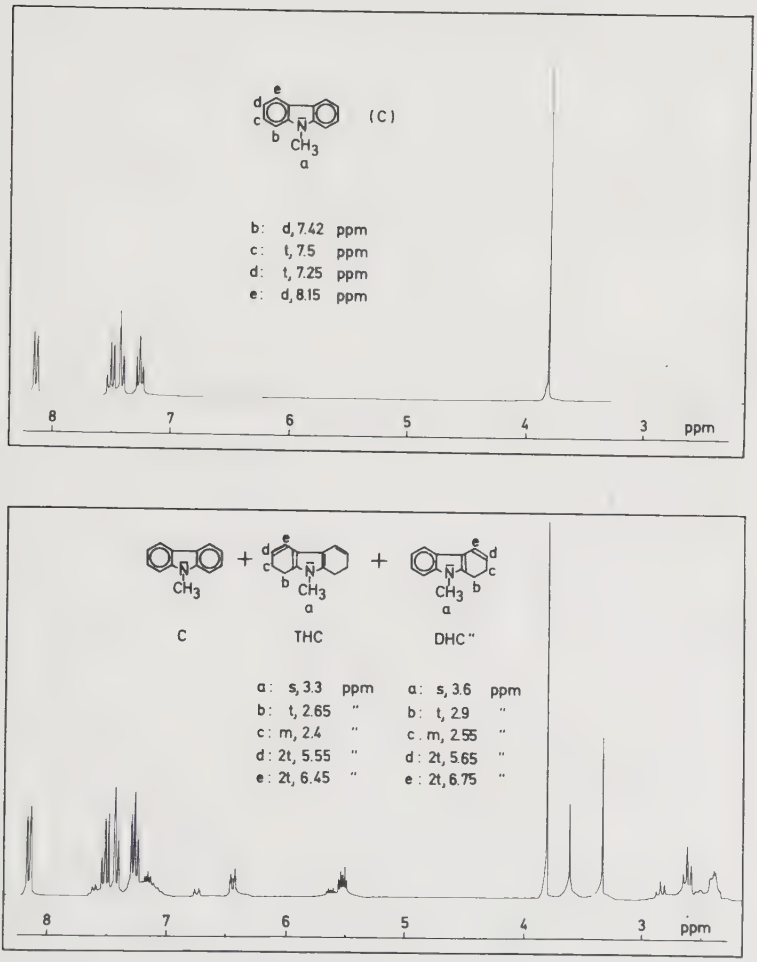
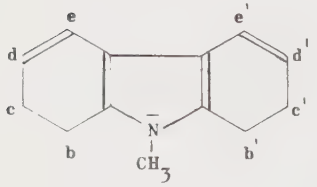


Abb. 2.2: 270 MHz - NMR-Spektren von N-Methylcarbazol (oben) und von Bestrahlungsprodukten des N-Methyldiphenylamins (unten), gemessen in $CDCl_3$

Das Integral des N-Methylsignals von C ist gleich der Summe der Integrale der zwei anderen N-Methylsignale. Es ist also - wie schon früher nachgewiesen [9] - zu 50 % C gebildet worden. Die zwei anderen Produkte sind, wie im Folgenden gezeigt werden wird, THC und ein durch Dehydrierung des THC entstandenes Dihydrocarbazol (DHC'').

Das NMR-Spektrum ist im Einklang mit folgenden Strukturvorschlägen für die beiden Produkte:

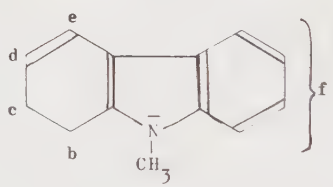
THC



a

Protonen	Anzahl[+]	(ppm)	Auf-spaltg.[++]
a	3	3,3	s
b,b'	4	2,65	t
c,c'	4	2,4	m
d,d'	2	5,55	2t
e,e'	2	6,45	2t

DHC''



a

Protonen	Anzahl[+]	(ppm)	Auf-spaltg.[++]
a	3	3,6	s
b	2	2,9	t
c	2	2,55	m
d	1	5,65	2t
e	1	6,75	2t
f	4	7,0-7,7	m

[+] = bezogen auf die jeweiligen N-Methylprotonen (a)

[++] = s = Singlett; t = Triplett; m = Multiplett; 2t = in zwei Tripletts aufgespaltenes Dublett.

THC		DHC''	
Kopplungskonstanten [Hz]		Kopplungskonstanten [Hz]	
$J_{b,c}$ $_{b',c'}$	= 9,2	$J_{b,c}$	= 9,2
$J_{c,d}$ $_{c',d'}$	= 4,2	$J_{c,d}$	= 4,2
$J_{c,e}$ $_{c',e'}$	= 2,1	$J_{c,e}$	= 2,1
$J_{d,e}$ $_{d',e'}$	= 9,6	$J_{d,e}$	= 9,6

Die Kopplungen der Protonen c mit d, c mit e und d mit e konnten auch durch Entkopplungsexperimente nachgewiesen werden.

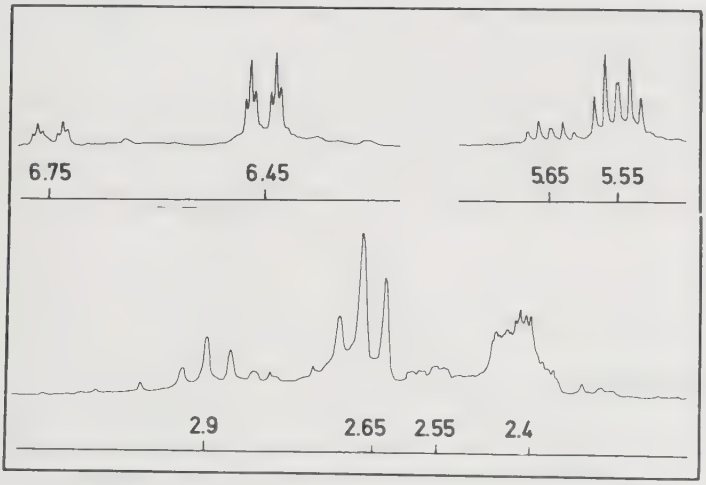


Abb. 2.2 a: Einige Bereiche des Spektrums der bestrahlten Mischung (Abb. 2.2 unten) gespreitzt.

Das DHC'' ist vermutlich durch thermische Dehydrierung des THC entstanden, es ist also nicht mit dem disproportionierenden DHC' identisch. Läßt man nämlich eine NMR-Probe längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so nimmt die Konzentration an DHC''

auf Kosten der THC-Konzentration zu.

Man muß sich bei dieser Strukturbestimmung über die Unbeständigkeit von Tetrahydrocarbazolen gegen Umlagerungen, Oxidation durch Luftsauerstoff und Dehydrierung im klaren sein (vgl. [9] und dort zitierte Arbeiten, sowie [22]). Es ist also gut möglich, daß das ursprünglich bei der Disproportionierung entstandene THC beim Aufarbeiten eine Umlagerung seiner Doppelbindungen erfährt und deshalb nicht mit dem NMR-spektroskopisch analysierten THC identisch sein muß. Daher ist ein direkter Rückschluß von der Struktur des THC auf die des DHC' nicht möglich.

Durch entsprechende Versuche mit 2,4,6,2',4',6'-Hexadeutero-N-methyldiphenylamin, das sich kinetisch genau wie die undeuterierte Verbindung verhält, konnte nachgewiesen werden, daß ausschließlich diejenigen H- bzw. D-Atome bei der Disproportionierung übertragen werden, die unmittelbar nach dem Ringschluß an den Ringverknüpfungsstellen gesessen hatten.

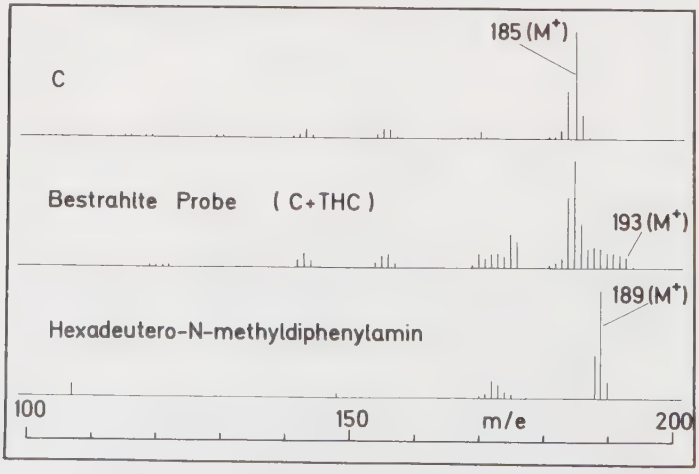


Abb. 2.3: Massenspektren von 2,4,6,2',4',6'-Hexadeutero-N-methyldiphenylamin, einer bestrahlten Probe dieses Amins (C + THC) und daraus isoliertem C.

Aus Massenspektren ist ersichtlich (Abb. 2.3), daß ein C mit dem Molgewicht 185 und ein THC mit MG = 193 entstehen. Das C hat somit zwei Deuterium-Atome weniger, das THC zwei mehr als das eingesetzte Hexadeuterodiphenylamin (MG = 189). Da das THC eine sehr labile Verbindung ist, wird in Abb.2.3 das

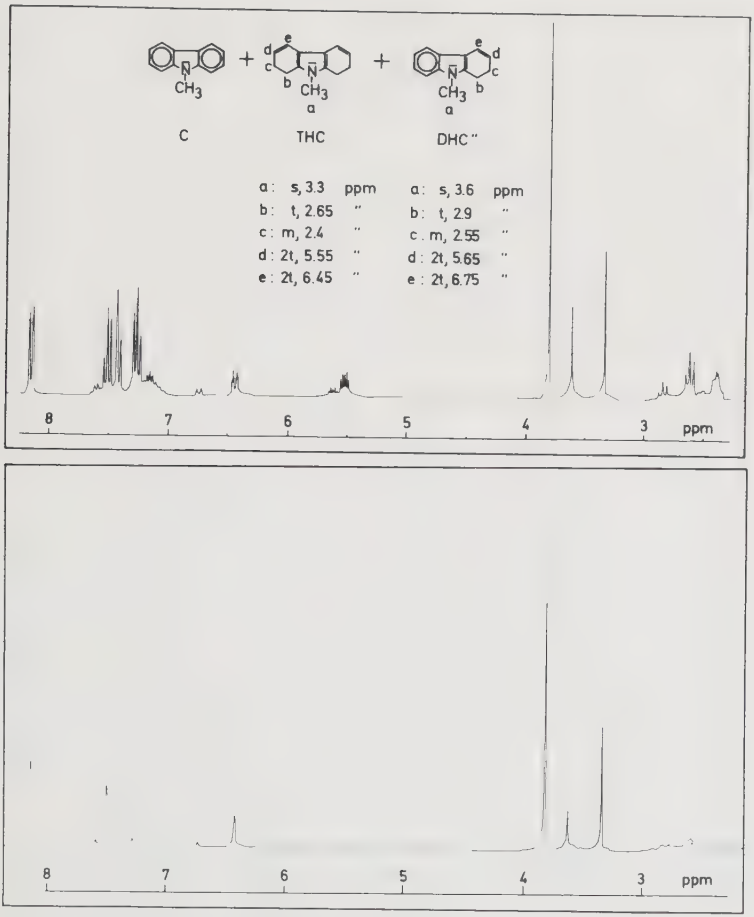
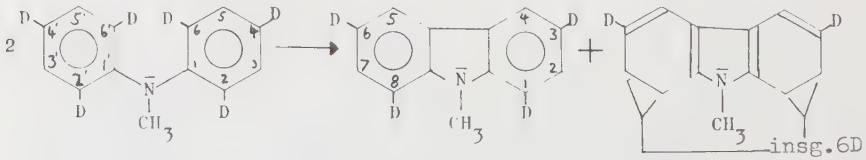


Abb. 2.4.: 270 MHz-NMR-Spektren der Bestrahlungsprodukte von N-Methyldiphenylamin (oben) und der Bestrahlungsprodukte von 2,4,6,2',4',6'-Hexadeutero-N-methyldiphenylamin (unten), gemessen im $CDCl_3$

Carbazol, das aus einem Teil des Gemisches abgetrennt wurde, nicht mit dem verbleibenden Rest, sondern mit einem unbehandeltem Teil des Reaktionsgemisches (C + THC) verglichen..

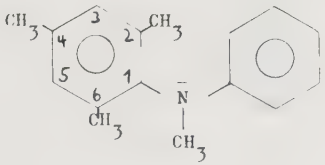
Im NMR-Spektrum von undeuteriertem N-Methylcarbazol (Abb. 2.2, oben) wird das Dublett bei δ = 8,15 ppm den Protonen an C_4 und C_5 und das Triplett bei δ = 7,5 ppm den Protonen an C_2 und C_7 zugeordnet [23]. Im NMR-Spektrum der Bestrahlungsprodukte von 2,4,6,2',4',6'-Hexadeutero-N-methyldiphenylamin (Abb. 2.4,unten) findet man im Bereich der aromatischen Protonen des Carbazols nur diese zwei Signale (δ = 8,15 und 7,5 ppm) und zwar erscheinen sie jetzt als Singlett, weil die benachbarten Protonen an C_1,C_3,C_6 und C_8 durch Deuterium ersetzt sind (siehe Schema II). Für THC und DHC'' bleiben die Signale bei δ = 6,45 ppm und δ = 6,75 ppm erhalten, also die Protonen an C_4 und C_5 (vgl. S.10), sowie Signale im hydrierten Bereich (C_1, C_2, C_7, C_8) des THC bzw. DHC'' (δ = 2,5 bis 3 ppm) und im aromatischen Teil des DHC'' (δ = 7,0 bis 7,7 ppm). Demnach sitzen die vier D-Atome am Carbazol an den Positionen 1,3,6,8. Sie haben sich gegenüber dem Ausgangsamin nicht verschoben. Zwei der acht D-Atome im THC befinden sich an den Positionen 3 und 6, benachbart von zwei H-Atomen in 4- und 5-Stellung. Die restlichen sechs D-Atome befinden sich im hydrierten Bereich. An den Positionen 3,4,5,6 hat sich gegenüber dem Ausgangsamin ebenfalls nichts verändert.



Schema II C THC

2.2 Untersuchungen am N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin

Die Absorptionsspektren der Bestrahlungsprodukte der Verbindung



in be- und entgaster Lösung bei Zimmertemperatur und in entgaster Lösung bei -100°C sind in Abb. 2.5 wiedergegeben (Lösungsmittel: Methylcyclohexan). Es entstehen Produkte mit weniger strukturierter Absorption. Die typischen Absorptionspeaks des Carbazols (vgl. Abb. 2.1) treten nicht auf. Die Reaktion bei Zimmertemperatur in entgaster Lösung hat eine sehr kleine Quantenausbeute.

Im msec - Blitzexperiment konnte das DHC beobachtet werden, das nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abklingt. In Abb. 2.6 ist das aus Abklingkurven extrapolierte Absorptionsspektrum des DHC, in Abb. 2.7 das Arrhenius-Diagramm des anaeroben DHC-Zerfalls dargestellt. Die Ausbeute an DHC in entgaster Lösung nimmt mit fallender Temperatur im Bereich von +23 bis -196°C nicht ab (Abb. 2.8). Bei noch tieferen Temperaturen wurden keine Experimente gemacht. Beim N-Methyldiphenylamin bleibt unter denselben Bedingungen die DHC Ausbeute nur bis -150°C konstant und nimmt bei noch tieferen Temperaturen ab.

Das Absorptionssignal von $^3A^*$ ist im msec - Blitzexperiment nur bei Temperaturen unter -150°C zu beobachten. Im msec - Blitz

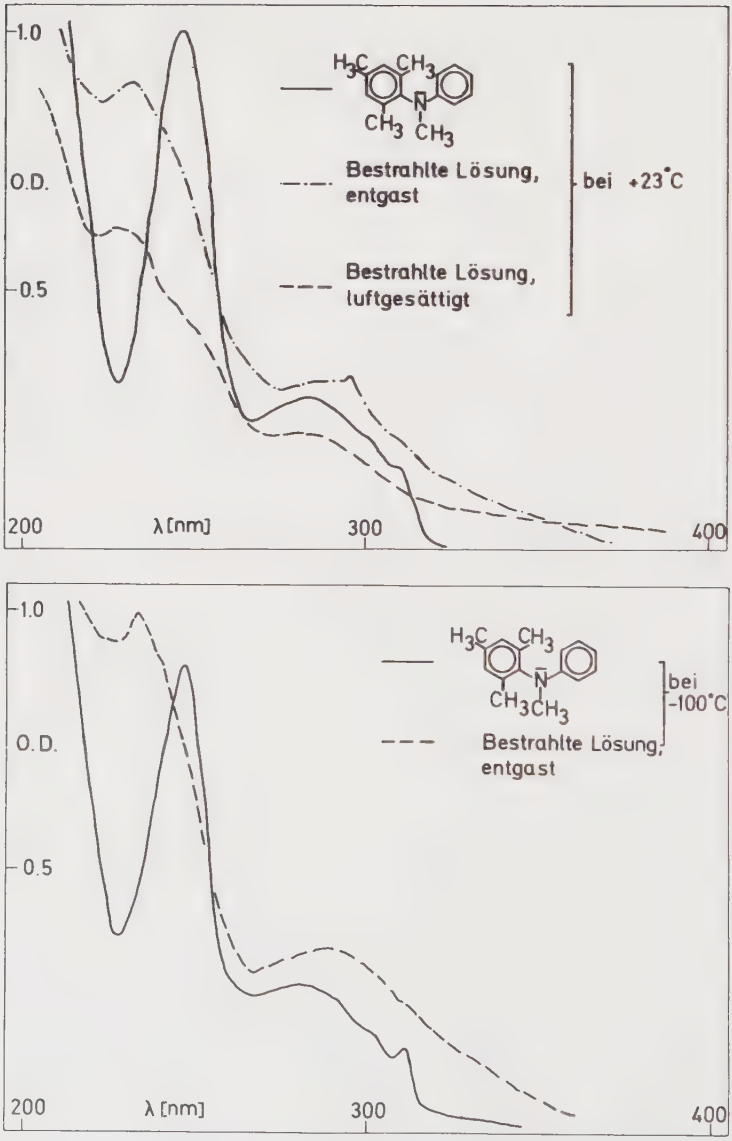


Abb. 2.5: Absorptionsspektren von N-Methyl-2,4,6-Trimethyldiphenylamin und Bestrahlungsprodukten in MCH bei +23 bzw. -100°C.

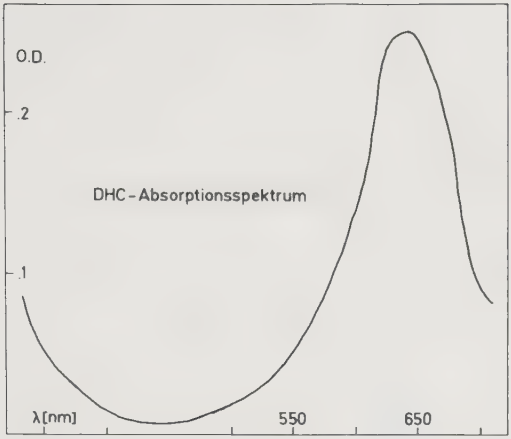


Abb. 2.6: Absorptionsspektrum des DHC von N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin im MCH, O.D. aus Abklingkurven, die auf t = o extrapoliert wurden.

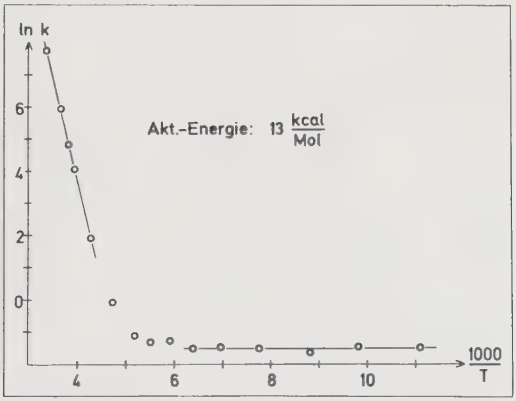


Abb. 2.7.: Arrheniusdiagramm des anaeroben DHC-Zerfalls in MCH.

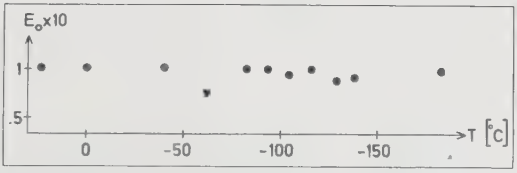


Abb. 2.8: DHC-Ausbeute (Extinktion zur Zeit t = o bei 590 nm) in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen in MCH.

konnte die Substanz nicht untersucht werden, weil sie in MCH bei der Emissionswellenlänge des zur Verfügung stehenden N_2-Lasers (337 nm) nicht absorbiert. Um die Aktivierungsenergie für k_6 (Reaktion $^3A^* \longrightarrow {}^3DHC^*$) abzuschätzen, wurden Werte für k_6 aus dem Verhältnis der Quantenausbeuten der DHC-Bildung in luftgesättigter (Φ_{DHC}) und entgaster (Φ^o_{DHC}) Lösung bei vier verschiedenen Temperaturen indirekt bestimmt: Legt man das Reaktionsschema in Abb. 1.1 zugrunde, so gilt

$$(1) \qquad \Phi_{^3DHC^*} = \Phi_{^1DHC}$$

$$(2) \qquad \Phi_{^1DHC} = \Phi_{^3A^*} \cdot \frac{k_6}{k_4 + k_5 [O_2] + k_6}$$

und

$$\Phi^o_{^1DHC} = \Phi^o_{^3A^*} \cdot \frac{k_6}{k_4 + k_6}$$

Da die Fluoreszenz von $^1A^*$ durch Sauerstoff nur unwesentlich gelöscht wird, ist anzunehmen, daß

$$(3) \qquad \Phi^o_{^3A^*} = \Phi_{^3A^*}$$

Ferner ist der "normale" Zerfall von $^3A^*$ (Phosphoreszenz und strahlungslose Desaktivierung) erheblich langsamer als die Bildung von $^3DHC^*$, d.h. $k_4 \ll k_6$. Daraus ergibt sich für das Verhältnis der Quantenausbeuten

$$(4) \qquad \frac{\Phi^o_{^1DHC}}{\Phi_{^1DHC}} = \frac{E^o(\lambda)}{E(\lambda)} = \frac{k_5 [O_2] + k_6}{k_6}$$

Da k_5 $[O_2]$ eine diffusionsbestimmte Reaktion ist, läßt sich aus (4) die Geschwindikeitskonstante k_6 für verschiedene Temperaturen ermitteln. Die Extinktion bei 590 nm (E^o_{590} bzw. E_{590}) wurde durch Extrapolation der DHC-Abklingkurven auf die Zeit t = o bestimmt. Es ergaben sich die Werte:

°C	E^o_{590}	E_{590}	$k_5 \times 10^{-8}$ +) [l/Mol sec]	$[O_2]$ [Mol/l]	k_6 [sec^{-1}]
+ 22	0,242	0,154	81,0	2×10^{-3}	$2.8\ 10^7$
0	0,224	0,128	52,5	"	$1.4\ 10^7$
- 20	0,210	0,109	32,4	"	$6.9\ 10^6$
- 40	0,201	0,095	14,5	"	$2.6\ 10^6$

Aus den Werten für k_6 ergibt sich (Abb. 2.9) eine Aktivierungsenergie von 5 kcal/Mol für den Zerfall des Amintripletts.

Präparativ bei -100°C unter N_2 in Isopentan bestrahlte Ansätze wurden durch Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie untersucht.

Das Massenspektrum der bestrahlten Probe beweist, daß DHC' gebildet wird (Abb. 2.10). Es zeigt die gleiche Molekularmasse wie das Amin, jedoch andere Bruchstücke. Eine Disproportionierung wie beim N-Methyldiphenylamin findet nicht statt.

+) Die Werte für k_5 wurden einer Arbeit von K.-H. Grellmann [33] entnommen.

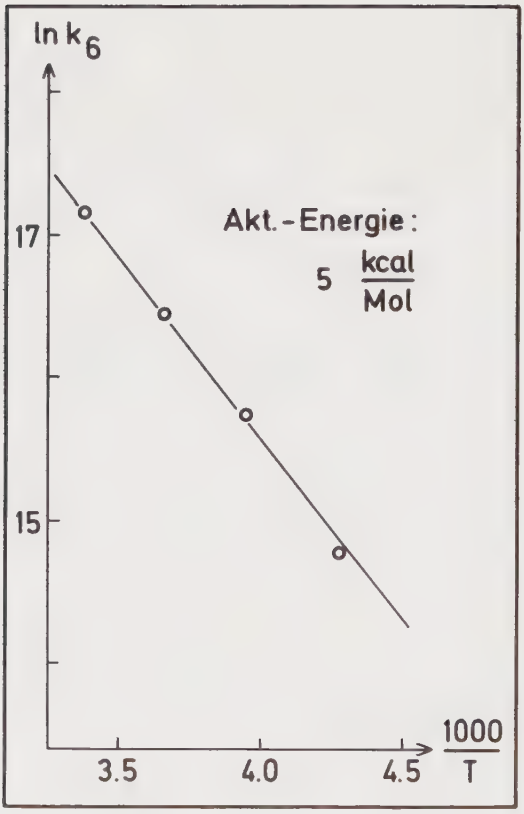


Abb. 2.9: Arrhenius-Diagramm des $^3A^*$-Zerfalls in entgaster Lösung (MCH)

Bei NMR-Messungen treten nach steigenden Bestrahlungszeiten ständig neue Signale auf, während andere an Intensität verlieren oder verschwinden. Offenbar finden durch Bestrahlungen sekundäre Umlagerungen des primär entstandenen DHC' statt. Drei der so gebildeten Isomeren konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt und durch Massen- und NMR-Spektren untersucht werden.

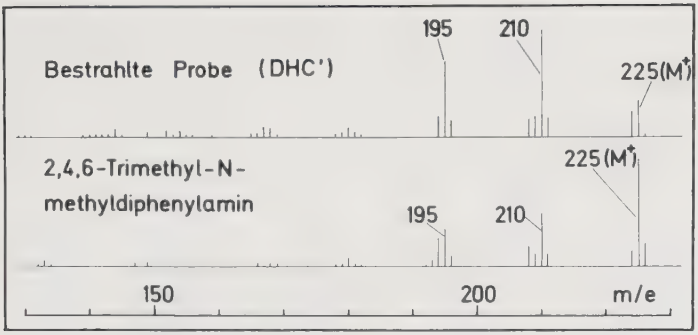
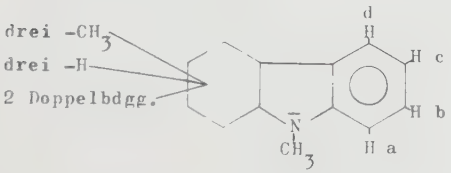


Abb. 2.10: Massenspektren von eingesetzem Amin und bestrahlter Probe

Die Massenspektren unterscheiden sich nur in der Intensität der Bruchstücke von dem Spektrum des Isomerengemisches in Abb. 2.10.

Die NMR-Spektren der Isomeren sind untereinander nur durch leicht verschiedene chemische Verschiebungen zu unterscheiden und zeigen eindeutig, daß bei allen isolierten Isomeren die Methylgruppen stets an demselben - und zwar am nicht-aromatischen Ring sitzen (abgesehen von der Methylgruppe am Stickstoff). Die Eindeutigkeit dieses für die Formulierung der Umlagerung DHC ⟶ DHC' wichtigen Befundes ergibt sich aus der Analyse der Signale der aromatischen Protonen. (vgl. Abb. 2.11 unten, δ = 7-8 ppm). Sie erscheinen jeweils als zwei Dubletts (δ = 7,25 und 7,5 ppm) und zwei Tripletts (δ = 7,2 und 7,1 ppm), deshalb müssen am aromatischen Ring vier Protonen sitzen; die drei Methylgruppen befinden sich also am anderen Ring:



a,d : Dubletts

c,b : Tripletts

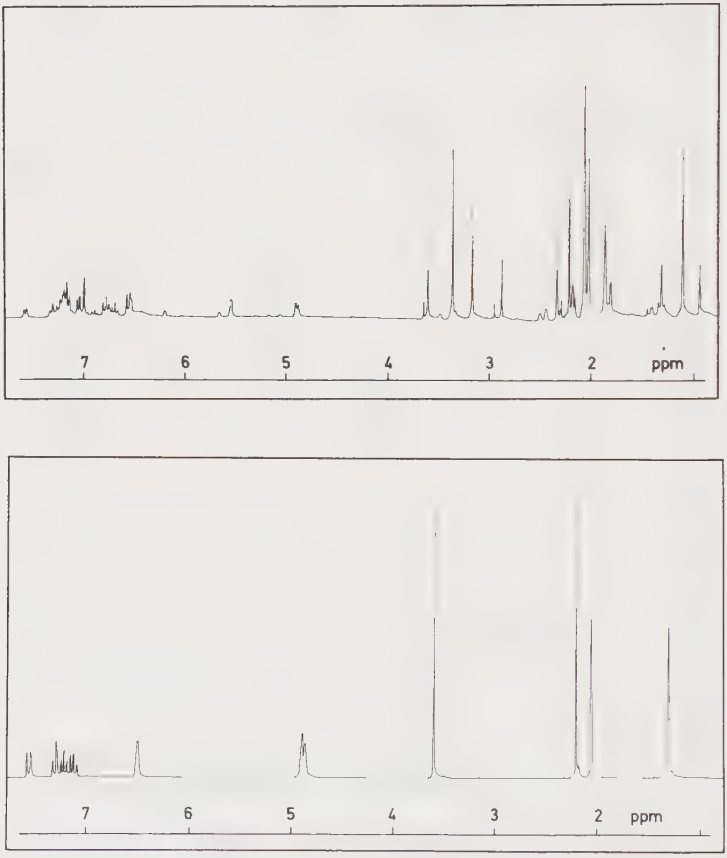
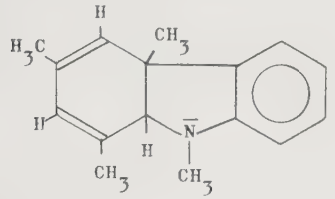
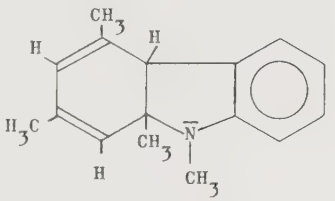
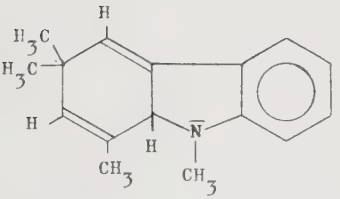
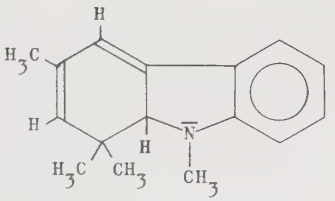


Abb. 2.11: 270 MHz-NMR-Spektrum der bestrahlten Probe (oben) und eines der isolierten Isomeren, in $CDCl_3$. Die Spektren der anderen Isomeren unterscheiden sich nur durch etwas andere chemische Verschiebungen der Signale.

Da weder die Methyl- noch die H-Signale des nicht aromatischen Rings aufgespalten werden, sind Strukturen mit vicinalen Protonen an diesem Ring ausgeschlossen. Somit bleiben nur die folgenden Möglichkeiten für die Struktur der aufgetrennten Isomeren übrig:

a:  , b:  ,

c:  , d:  .

und cis - trans Isomere von a und b.

Eine Zuordnung einer bestimmten Struktur zu einem bestimmten NMR-Spektrum ist nicht möglich.

Das primär gebildete DHC' ist wahrscheinlich nicht unter den aufgetrennten Isomeren, da sich die NMR-Signale während der Bestrahlung ständig ändern und demzufolge Primärprodukte umgelagert werden.

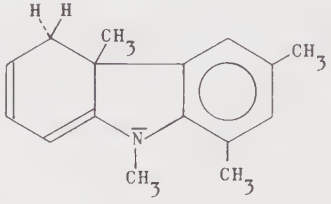
2.3 Diskussion der in 2.1 und 2.2 geschilderten Ergebnisse

Die Annahme, daß sich durch Umlagerung des zwitterionischen 4a,4b - Dihydrocarbazols (DHC) ein stabileres, ungeladenes DHC' bildet, konnte beim N-Methyldiphenylamin wegen der Disproportionierung dieses DHC' zu THC und C nur in hochviskosen Lösungen indirekt bewiesen werden [9]). Eine weitere Stützung dieser Annahme erfolgte durch die Untersuchungen in dieser Arbeit:

Ein DHC', das nicht disproportioniert, wurde bei den Verbindungen 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin (S. 38 ff), 2-Cyano-N-methyldiphenylamin (S. 45 ff) und N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin massenspektroskopisch nachgewiesen. Deshalb ist die Verallgemeinerung vermutlich richtig, daß ein DHC' bei allen anaerob zu Carbazolen reagierenden Diphenylaminen, zumindest als Vorläufer der Endprodukte, dann auftritt, wenn die Carbazolbildung in einem temperaturunabhängigen Schritt verläuft.

Einige Ergebnisse machen jedoch die Formulierung der Umlagerung DHC ⟶ DHC' auf S. 4 f unwahrscheinlich:

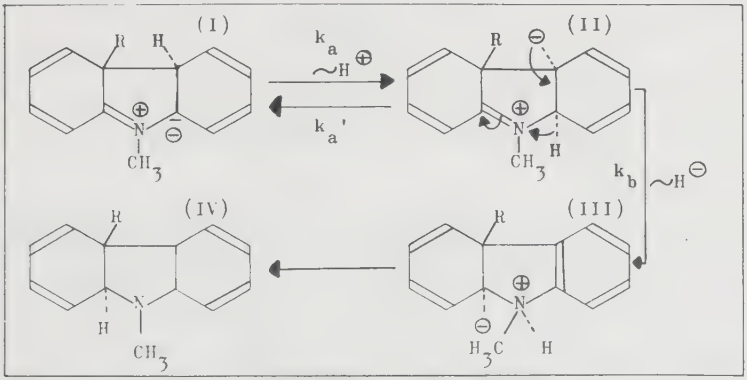
1. Das nach diesem Reaktionsschema zu erwartende DHC' aus N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin



tritt nicht auf und ist auch nicht als Vorläufer weiterer Umlagerungen anzunehmen, weil alle isolierten DHC'-Isomeren keine Methylgruppe im aromatischen Ring haben.

2. Die Disproportionierung des DHC' in der auf S. 4 angegebenen Form würde wohl nicht zu der gefundenen Struktur des THC (S.8 ff) führen, auch nicht, wenn nach der Disproportionierung weitere Umlagerungen stattfinden sollten, denn die Protonen an C_3, C_4, C_5 und C_6 scheinen weder an der Disproportionierung noch an nachträglichen Umlagerungen teilzunehmen, wie die Untersuchungen mit 2,4,6,2',4',6'-Hexadeutero-N-methyldiphenylamin zeigten.

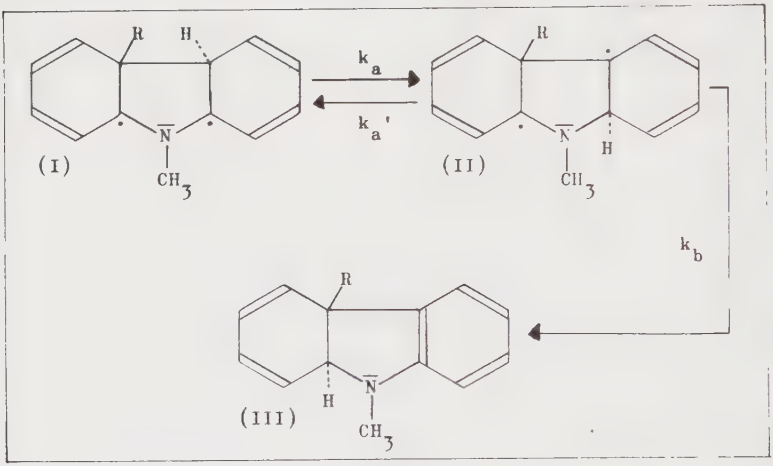
Es ist also notwendig, die Umlagerung von DHC nach DHC' neu zu formulieren. Dabei soll ein vorgelagertes Gleichgewicht beibehalten werden, weil es für die bei allen oben genannten Diphenylaminen gefundene Temperaturunabhängigkeit der DHC-Zerfallsgeschwindigkeit im Tieftemperaturbereich die plausibelste Erklärung darstellt. Eine mögliche Formulierung ist folgender Mechanismus:



Schema III , R = -H,-CH_3,-$COOCH_3$,-NH_2,-CN

Die zur Erklärung der Kinetik notwendige Bedingung $k_a' \gg k_b$ ist erfüllt bei der Annahme, daß die Wanderung eines $H^{\oplus}$-Ions sehr viel schneller geht als die eines $H^{\ominus}$-Ions. Hydrid-ion-Wanderungen sind in der organischen Chemie nicht ungewöhnlich (vgl. z.B. 34,35).

Die Umlagerung läßt sich auch radikalisch formulieren z.B. wie im Schema IV. Die Bedingung $k_a' \gg k_b$ wäre dann erfüllt, wenn



Schema IV R = -H,-CH_3,-$COOCH_3$,-NH_2,-CN

die 1,3-H-Verschiebung (k_b) aus sterischen Gründen wesentlich langsamer verläuft, als die 1,2-H-Verschiebung k_a'.

Beim N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin wäre nach Schema III oder IV das primär gebildete DHC' die Verbindung a auf S. 23 und zwar wahrscheinlich in der trans-Form +).

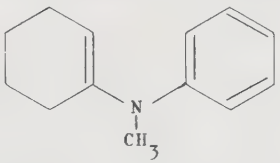
+) Fußnote auf S. 27

Die trans-Form ist aber, wie aus der Betrachtung von Dreiding-Modellen hervorgeht, ein Molekül mit sehr viel größerer Ringspannung als die cis-Form oder Strukturen mit anderer Lage der Doppelbindungen. Deshalb sind die beobachteten sekundären Umlagerungen des DHC' verständlich, weil es dabei in energieärmere Isomere übergehen kann.

Möglicherweise ist es die Ringspannung der trans-Form, die beim N-Methyldiphenylamin letztlich zur Disproportionierung in C und THC führt. Auch hier kann natürlich eine Umlagerung, z.B. in die cis-Form, vorausgehen. Die gefundene Struktur des THC legt die folgende Formulierung

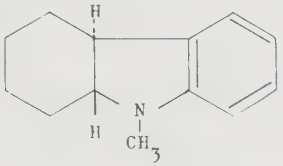
---

+) Chapman [29] erhielt bei der Bestrahlung von Enaminen, z.B.



unter anaeroben Bedingungen

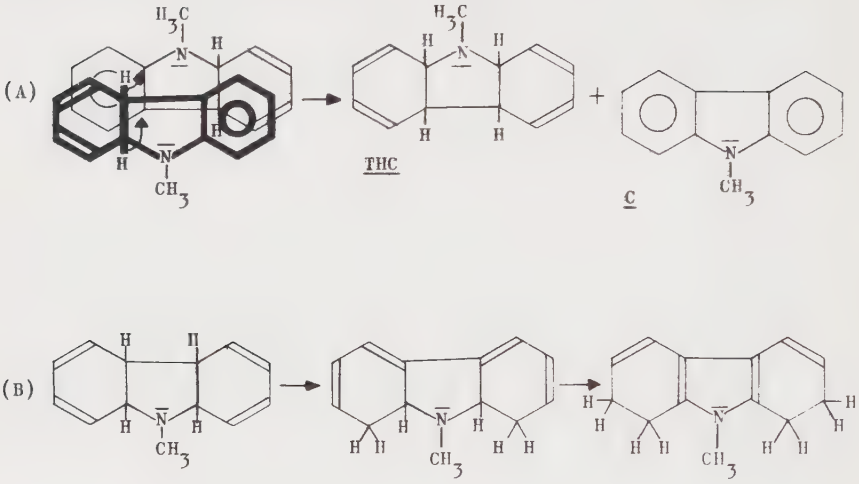
DHC'-Analoga hauptsächlich in der trans-Form, z.B.



Der Mechanismus der Enamin-

cyclisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt (s.S. 70 ff) und entspricht weitgehend dem der Diphenylamine.

der Disproportionierungsreaktion nahe:



Schema V

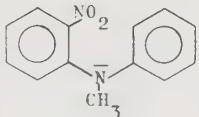
Bei der Disproportionierung (Reaktion A) werden vom DHC' nur die 4a,9a-H-Atome übertragen, die im DHC an den Ringverknüpfungsstellen 4a, 4b gesessen hatten. Die nachträgliche Umlagerung (B) führt zu der Struktur des THC, die NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (s.Kapitel 2.1,S. 8 ff). Die 3-, 4-, 5- und 6-Positionen sind dabei nicht an der Umlagerung beteiligt.

2.4. Untersuchungen an 2-substituierten N-Methyldiphenylaminen

Die Eigenschaften der untersuchten Amine sind in der Tabelle auf Seite 30 gemeinsam mit einigen anderen später zu besprechenden Aminen zusammengestellt. Die Werte für das N-Methyldiphenylamin wurden zum Vergleich der Arbeit von E.W. Förster [5] entnommen. Die Versuche wurden einheitlich in MCH mit je 5% Äther und Isopentan als Lösungsmittel durchgeführt, lediglich bei präparativen Bestrahlungen wurde Isopentan verwendet (s.Kap. 6.1 bis 6.3).

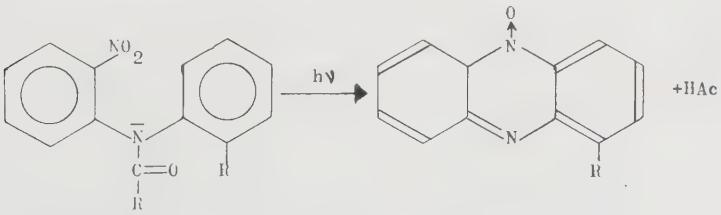
2.4.1 2-Nitro-N-methyldiphenylamin

Die Nitroverbindung



ist unter den Versuchsbedingungen photochemisch stabil.

Im msec-Bereich ist kein DHC zwischen + 23° und -195°C zu beobachten, auch keine Absorptions- oder Emissionssignale von $^3A^*$. In der Literatur [24] wird beschrieben, daß diese Verbindung keine Photoreaktion eingeht, entsprechende N-Acyl-Verbindungen jedoch in folgender Weise reagieren:



Der für diese Reaktion vorgeschlagene Mechanismus [24] hat mit dem für die Carbazolbildung nichts gemeinsam.

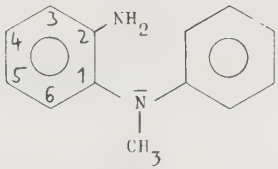
	Photoreaktion in entg.Lsg.: ZT/TT/beg.ZT / Carbazolbildg.	$^3A^*$ Abs./Em.	$^3A^*$-Energie [kcal/Mol]	Akt.E. für k_6 [kcal/Mol] in MCH	$^3A^*$: τ bei ZT in entg. Lsg. [sec.]	$^3DHC^*$ Abs.	DHC Bildg. in entg. Lsg.	Knick im Arrh. Diagr.d. DHC in entg.Lsg.	Akt E. für k_9 [kcal/Mol]
Diphenylamin	+ / o / + + / o / +	+ / +		3	$1,3.10^{-6}$	+	+	-	
N-Methyldiphenylamin	- / + / + - / + / +	+ / +	70	6,6 Äthanol	10^{-10}	+	+	+	16
2-Nitrodiphenylamin	o / o / - o / o / -	- / -				o	-		
2-Nitro-N-methyldiphenylamin	- / o / - - / o / -	- / -				o	-		
2-Aminodiphenylamin	+ / + / + - / - / -	- / +	65,7			o	-		
2-Amino-N-methyldiphenylamin	+ / + / + + / + / -	+ / +	68,4	4	4.10^{-7}	+	+	+	(15)
2-Carbomethoxydiphenylamin	+ / o / o - / o / o	- / +	64,2			o	-		
2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin	o / + / + o / - / +	+ / +	59,5	4	2.10^{-7}	+	+	+	13,6
2-Cyano-N-methyldiphenylamin	+ / + / + + / - / +	+ / +	66,0	4	3.10^{-6}	+	+	-	(8)
2,4,6-Trimethyldiphenylamin	o / o / + o / o / -	+ / +	68,7	o		o	+	+	15,5
N-Methyl-2,4,6-trimethyldiph.	(+) / + / + - / - / -	+ / +	71,0	5	4.10^{-8}	o	+	+	13
2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiph.	o / o / o o / o / o	+ / +	55			o	-		

\+ = ja; - = nein; o = nicht untersucht; ZT = Zimmertemp.; TT = Tieftemperatur

Letzte Spalte: Zahlen in ( ) siehe Text

2.4.2. 2-Amino-N-methyldiphenylamin

Die Verbindung



bildet bei Bestrahlung, wie die Absorptionsspektren zeigen (Abb. 2.12), in entgaster Lösung bei Zimmertemperatur und bei -70°C Carbazol mit Nebenprodukten.

Im msec-Blitzexperiment in entgaster Lösung ist das Signal des DHC zu sehen, dessen Abklingen einen schnelleren und einen langsameren Anteil hat (Abb. 2.13):

Abb. 2.13: Abklingkurve des DHC in entgastem MCH ($T=-40^{\circ}C$, $\lambda = 610nm$, abgebildeter Zeitbereich = 200msec

Die Absorptionsspektren für die beiden Anteile (Abb.2.14) sind sehr ähnlich. Die DHC-Ausbeute nimmt mit fallender Temperatur ab (Abb.2.15). Der langlebigere Anteil des DHC-Zerfalls konnte ausgewertet werden und klingt in einer Reaktion 1. Ordnung ab, das Arrhenius-Diagramm dieses langsameren Anteils (Abb. 2.16) entspricht fast genau dem des N-Methyldiphenylamins, dessen DHC-Ausbeute allerdings nicht mit sinkender Temperatur abnimmt [5].

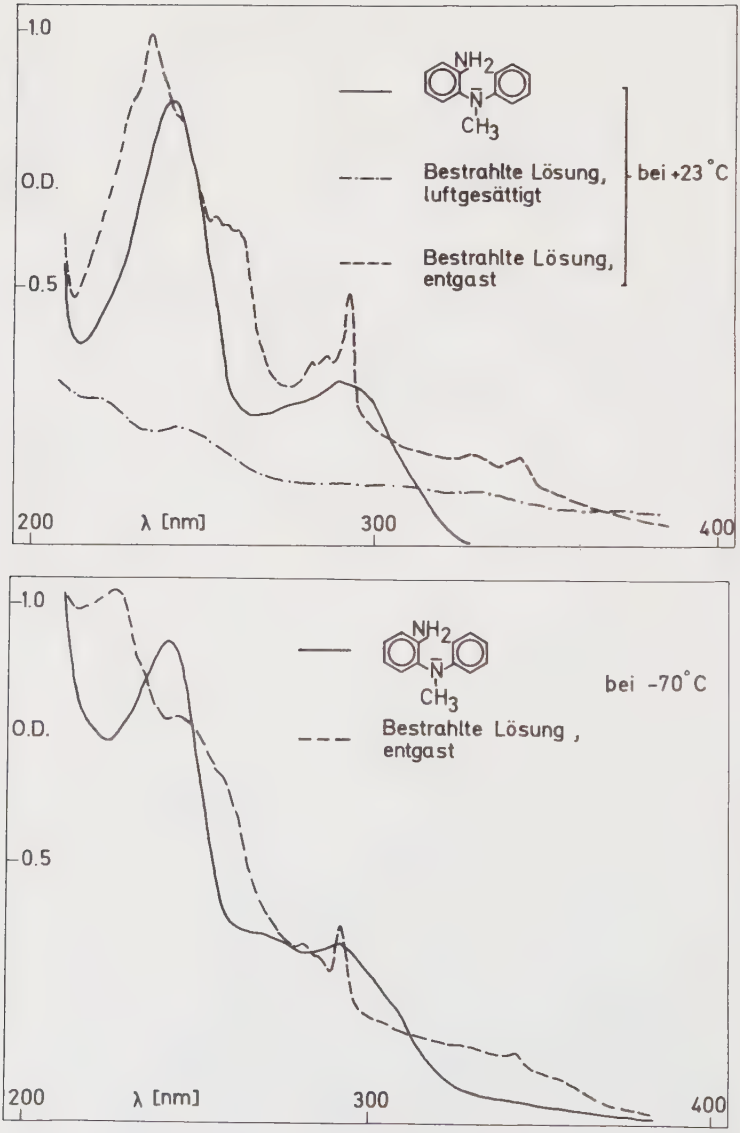


Abb. 2.12: UV-Spektren von 2-Amino-N-methyldiphenylamin und der Bestrahlungsprodukte bei +23 bzw. -70°C

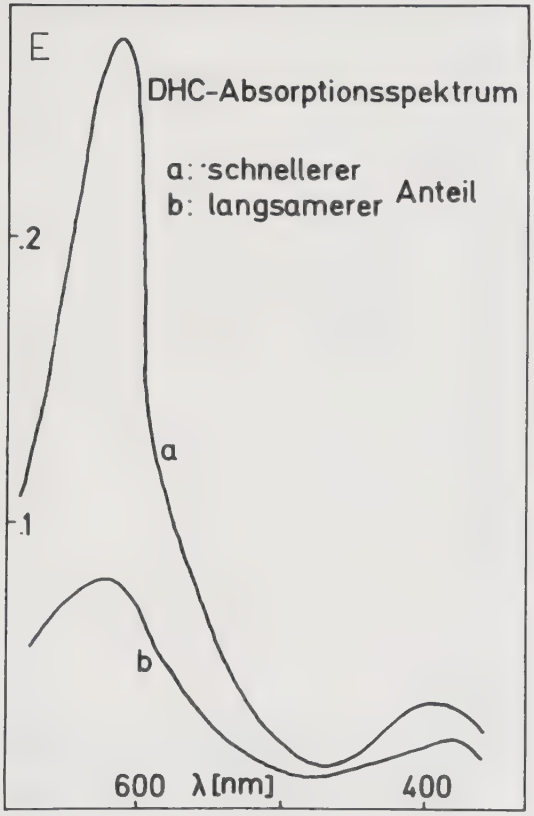


Abb. 2.14: DHC-Absorptionsspektrum, ermittelt aus Abklingkurven, die auf t = o extrapoliert wurden.

Im nsec-Blitzexperiment sind zwei Absorptionssignale zu sehen die unterschiedliche Lebensdauern haben und beide Vorläufer des DHC sein können. Da sie außerdem ihre Absorptionsmaxima in dem für $^3A^*$ und $^3DHC^*$ typischen Wellenlängenbereich von ca. 520 nm bzw. ca. 430 nm haben, liegt es nahe, sie diesen beiden Triplett-Zuständen zuzuordnen. Nach dieser Zuordnung sind die Signale in Abb. 2.17 wie folgt zu deuten:

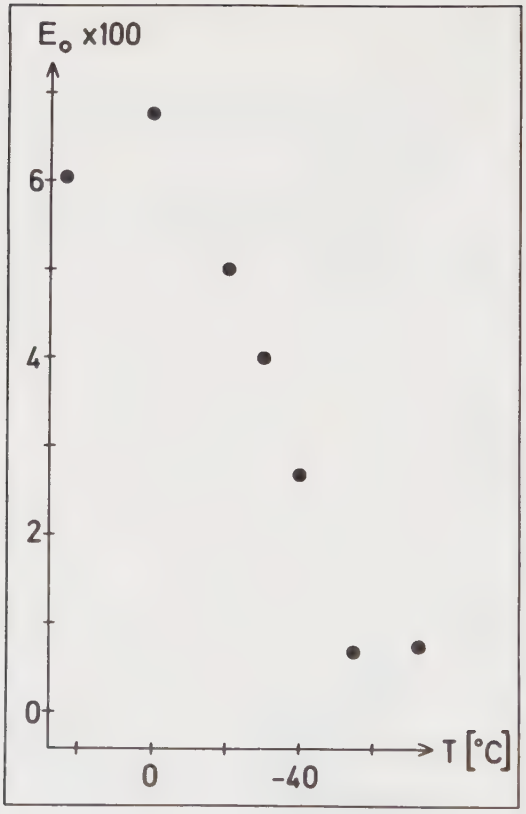


Abb. 2.15: DHC-Ausbeute (E_o des langsameren Anteils bei 610°nm) bei verschiedenen Temperaturen

Bei 520 nm sieht man das Signal des Amin-Tripletts, das bei der gewählten Zeitauflösung bereits unmittelbar nach dem Blitz steil ansteigt und mit k_6 abklingt. Bei 400 nm ist der DHC-Triplett-Zustand zu beobachten. Im abgebildeten Zeitbereich überlagern sich Bildung und Weitereaktion, so daß das Absorptionssignal zunächst ansteigt und dann wieder abnimmt. Bei 600 nm sollte bei gleicher Zeitauflösung eigentlich das DHC-

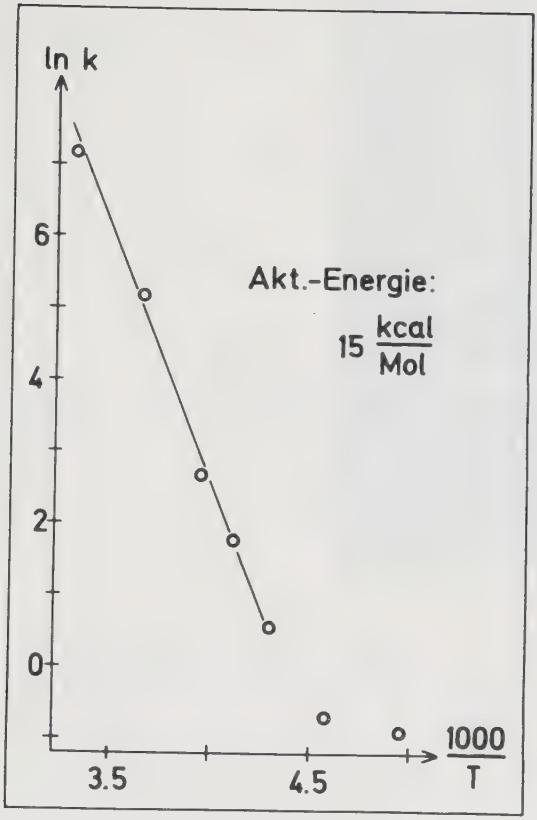
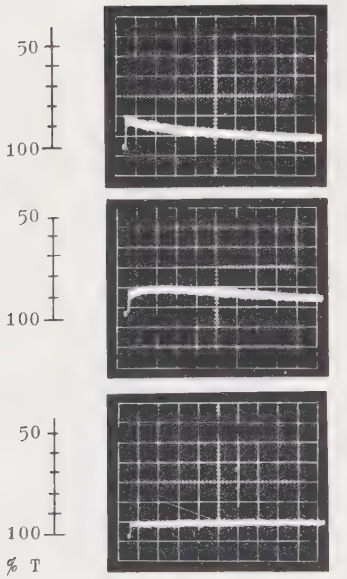


Abb.2.16: Arrhenius-Diagramm des anaeroben DHC-Zerfalls.
$k = k_9 + k_{11}$

Signal in dem Maße anwachsen, wie der DHC-Triplett-Zustand verschwindet. Wenn das Reaktionsschema in Abb. 1.1 für dieses Molekül zutrifft, muß man annehmen, daß bei dieser Wellenlänge die abklingenden Signale der Tripletts mit dem anwachsenden Signal des DHC überlappen, so daß nur eine Stufe zu beobachten ist.



420 nm, -54°C, 1 µsec/Div,
rel. Blitzintensität: 1,3

500 nm, -54°C, 1 µsec/Div.,
rel. Blitzintensität: 1

600 nm, - 54°C, 1 µsec/Div.,
rel. Blitzintensität: 0,6

Abb. 2.17: nsec-Blitz-Absorptionssignale von 2-Amino-N-methyldiphenylamin in MCH

Für den Zerfall des Amin-Tripletts (k_6) wurde eine Aktivierungsenergie von 4 kcal/Mol ermittelt (Abb. 2.18).

Die Produktanalyse einer präparativen Bestrahlung unter N_2 bei -70°C ergibt als Hauptprodukt N-Methylcarbazol, das sich abtrennen (s.Kap.6.2,S.122) und durch Massenspektrum, UV-Spektrum und NMR-Spektrum nachweisen läßt. Bei der Reaktion wird NH_3 abgespalten, das mit Neßlers Reagens identifiziert wurde. Die Nebenprodukte enthalten, wie das NMR-Spektrum der bestrahlten Mischung zeigt, eine NH_2 - Gruppe. Im Massen-

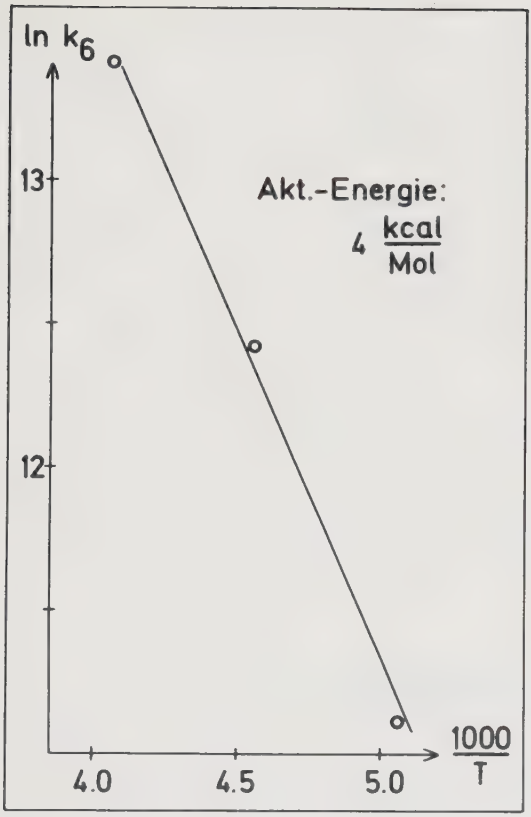


Abb. 2.18: Arrhenius-Diagramm des $^3A^*$-Zerfalls in entgaster Lösung (MCH)

Spektrum der Mischung (Abb. 2.19) sind neben der intensiven Carbazolmasse 181 Signale bei der Molekularmasse des Ausgangsamins 198 und zwei Massen darunter vorhanden. Es könnte sich bei der Masse 198 um DHC', bei der Masse 196 um ein Bruchstück davon oder um das 1-Amino-N-methylcarbazol handeln, allerdings in sehr kleiner Ausbeute.

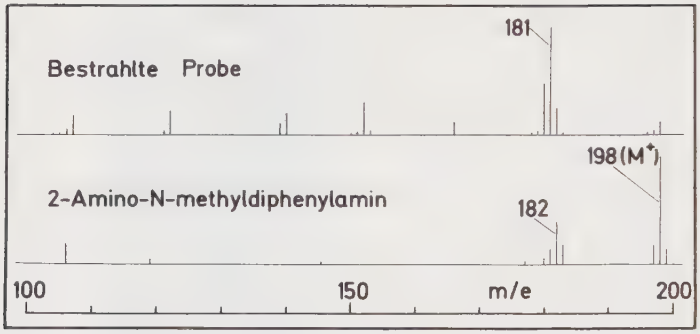
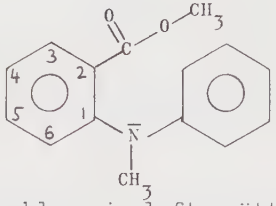


Abb. 2.19: Massenspektren von 2-Amino-N-methyldiphenylamin (unten) und Bestrahlungsprodukten (oben).

2.4.3 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin

Die Verbindung



bildet bei Bestrahlung in luftgesättigter Lösung bei Zimmertemperatur Carbazol und Nebenprodukte, wie das UV-Spektrum (Abb. 2.20) zeigt. Sie verhält sich hier ähnlich wie das N-Methyldiphenylamin, das unter diesen Bedingungen allerdings quantitativ C + H_2O_2 bildet [4]. In entgaster Lösung entsteht bei -65°C ein Spektrum mit wenig strukturierter Absorption.

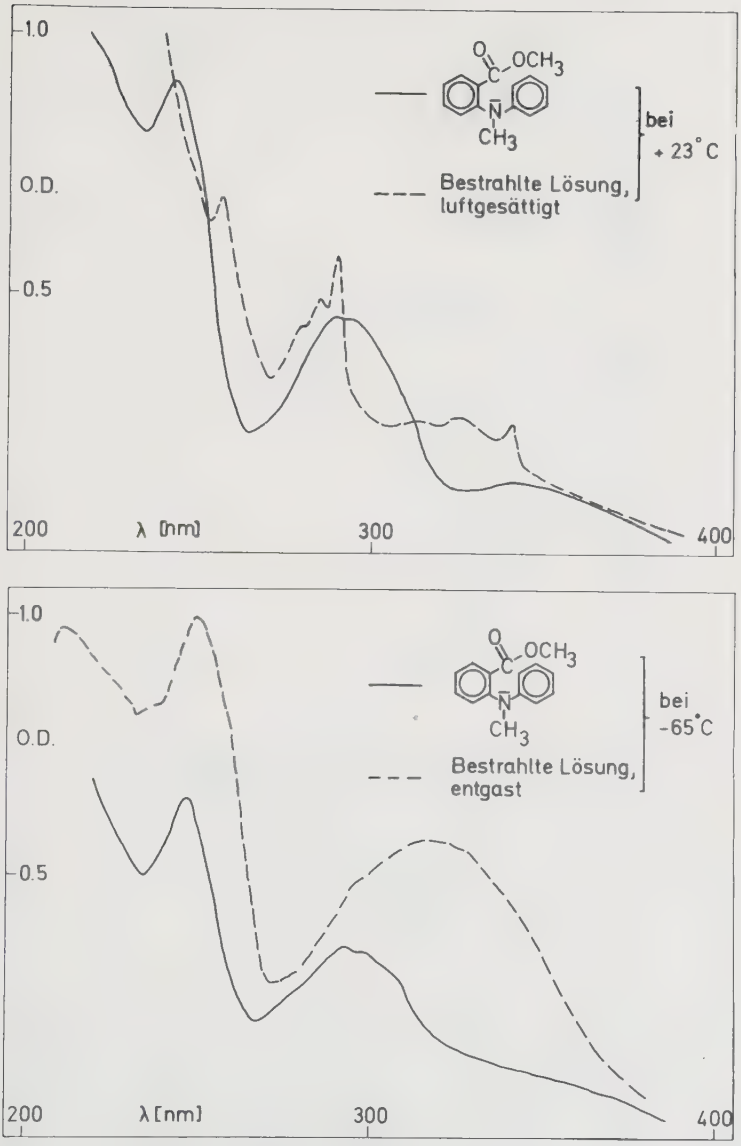


Abb. 2.20: Absorptionsspektren von 2-Carbomethoxy-N-methyl-diphenylamin und Bestrahlungsprodukten in MCH bei +23 bzw. -65°C.

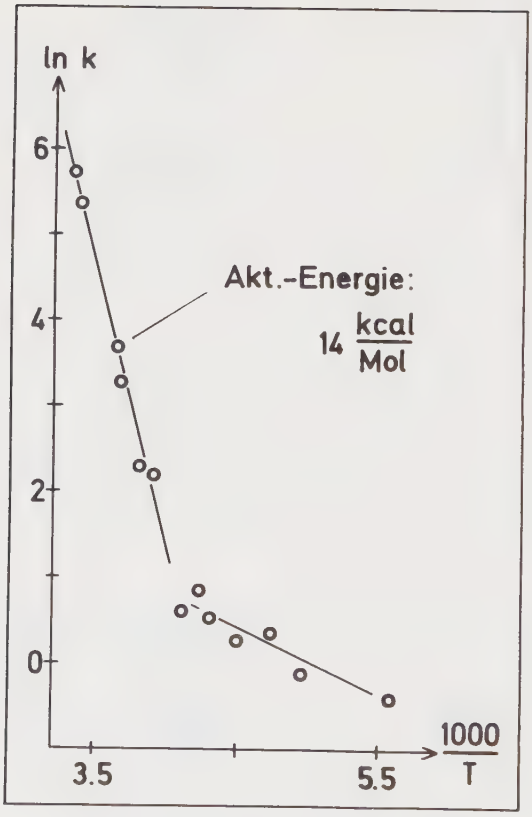


Abb. 2.21: Arrhenius-Diagramm des anaeroben DHC-Zerfalls,
$k = k_9 + k_{11}$

Bei Blitzlichtuntersuchungen im msec-Bereich wird ein Signal beobachtet, das sich wie DHC verhält. Sein Zerfall folgt in entgaster Lösung einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und die Arrheniuskurve (Abb. 2.21) nimmt einen ähnlichen Verlauf wie beim N-Methyldiphenylamin. Die Aktivierungsenergie

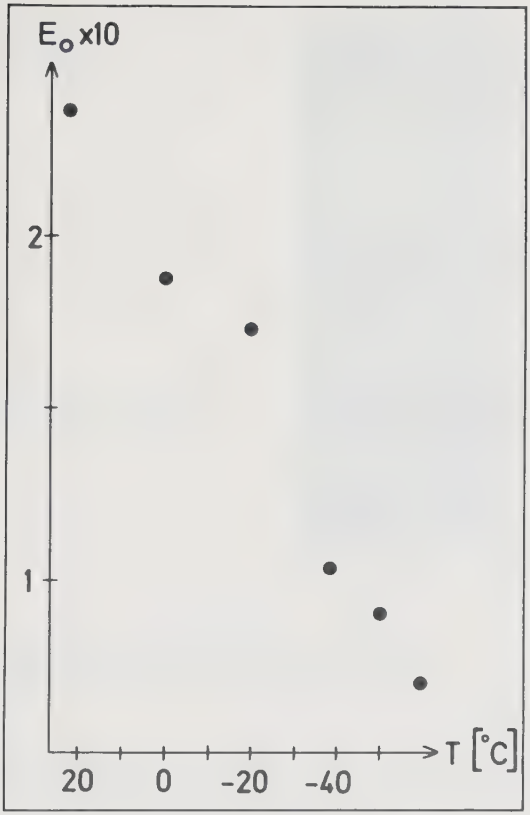


Abb. 2.22: DHC-Ausbeute (E_o bei 610 nm) bei verschiedenen Temperaturen

für k_{11} ist hier allerdings deutlicher von Null verschieden (1,4 kcal/Mol). Mit sinkender Temperatur nimmt die DHC-Ausbeute ab (Abb. 2.22).

Die Beobachtungen im nsec-Blitzexperiment sind aus Abb. 2.23 ersichtlich. Aufnahmen, die eindeutig unterschiedliche

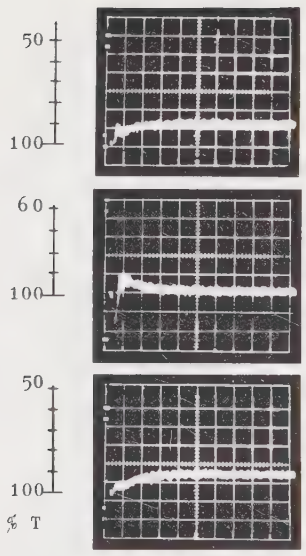


Abb. 2.23: Absorptionssignale des 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin im Laser-Blitz, gemessen in MCH

Lebensdauern für $^3A^*$ und $^3DHC^*$ zeigen, waren nicht möglich, weil im Bereich von 500 - 530 nm, in dem in Analogie zu den anderen Diphenylaminen das Maximum der TT-Absorption des Amin zu erwarten ist, das DHC bereits einen größeren Extinktionskoeffizienten hat. Außerdem stört die starke Fluoreszenz des Amins die Messungen.

Für das Signal bei 440 nm wurde eine Arrheniuskurve zwischen +23°C und -120°C aufgenommen (Abb. 2.24), aus der sich eine Aktivierungsenergie von 3 kcal/mol ergibt. Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ist nicht zu entscheiden, ob diese Aktivierungsenergie zum Prozess k_6 oder k_7 gehört. Die in das

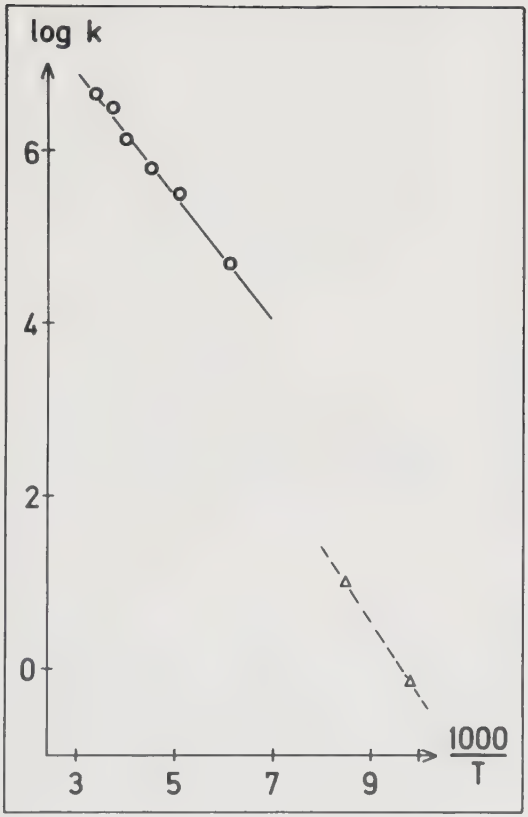


Abb. 2.24: Triplett-Zerfall in entgaster Lösung
o = nsec-Experimente bei 430 nm
Δ = msec-Experimente bei 515 nm
k = k_6 oder k_7 (siehe Text)

gleiche Diagramm aufgenommen zwei Meßwerte bei 515 nm (gemessen mit dem msec-Blitz) gehören mit größter Wahrscheinlichkeit zum Abklingen des Amin-Triplett-Zustandes, weil bei diesen Temperaturen die DHC-Bildung bereits eingefroren ist (vgl. Abb. 2.22).

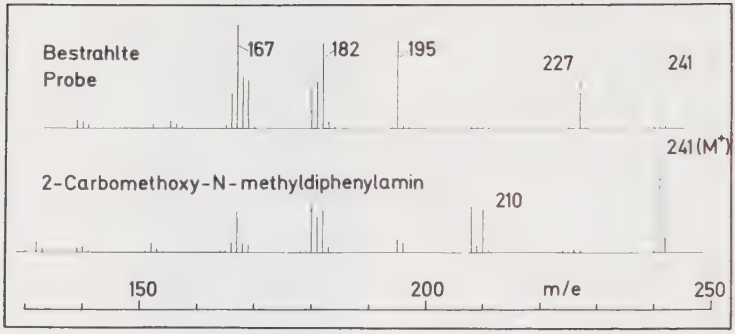
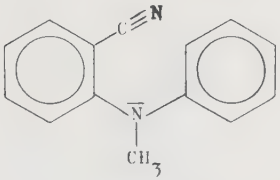


Abb. 2.25: Massenspektren von 2-Carbomethoxydiphenylamin und der bei -68°C unter N_2- bestrahlten Probe

Präparative Bestrahlungen unter N_2 bei -68°C führen zu einem Produkt mit dem gleichen MG 241 wie die Ausgangsverbindung (Abb.2.25), vermutlich also zu einem stabilen DHC', das nicht disproportioniert. Das NMR-Spektrum der bestrahlten Probe deutet ebenfalls auf ein DHC' hin: wie beim Übergang vom N-Methyldiphenylamin zum Carbazol oder THC wird auch hier durch den Ringschluß das Signal der N-Methylgruppe zu niedrigerem Feld (von δ = 3,3 ppm nach δ = 3,85 ppm) verschoben.

2.4.4. 2-Cyano-N-methyldiphenylamin +)

Die Substanz



bildet bei Bestrahlung in luftgesättigter Lösung nur wenig Carbazol. In entgaster Lösung entsteht — nach dem UV-Spektrum zu urteilen — bei Zimmertemperatur N-Methylcarbazol und Nebenprodukte, bei -80°C ist das UV-Spektrum nach der Bestrahlung wenig strukturiert (Abb. 2.26).

Im msec-Blitz ist das Abklingen von mehr als einer Komponente zu beobachten. Zwischen +23°C und -50°C erscheint ein Signal, dessen Abklingen wie beim 2-Amino-N-methyldiphenylamin in einen schnelleren und einen langsameren Anteil zerfällt (vgl. Abb. 2.13). Der kurzlebigere Prozess ist bereits bei C°C eingefroren. Bei Auswertung des langlebigeren Anteils ergibt sich die erste Kurve des Arrhenius-Diagramms in Abb. 2.27. Unterhalb von -50°C (1000/T = 4,47) ist auch die Bildung dieser Komponente eingefroren. Statt dessen kann man nun ein erheblich schneller abklingendes Signal auswerten und erhält die zweite Gerade des Diagramms. Dieses Signal ist auch bereits bei den zwei letzten Messungen für die erste Kurve des Diagramms zu

---

+) In der Literatur [25,26] ist die Carbazolbildung aus dem nicht methylierten Amin beschrieben.

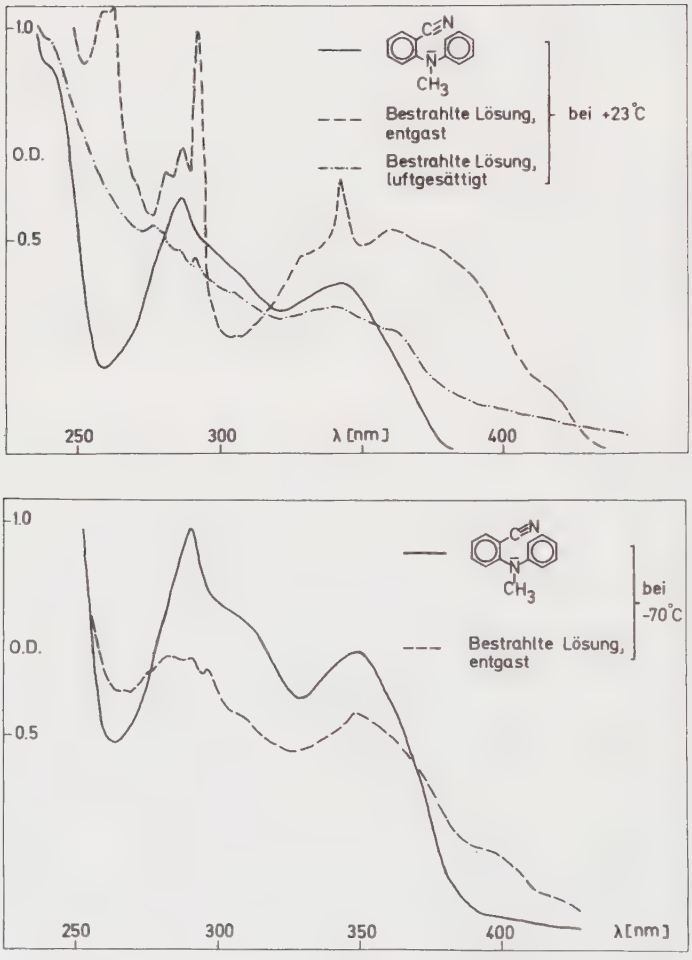


Abb. 2.26: Absorptionsspektren von 2-Cyano-N-methyldiphenylamin und Bestrahlungsprodukten bei +23 bzw. -70°C in MCH.

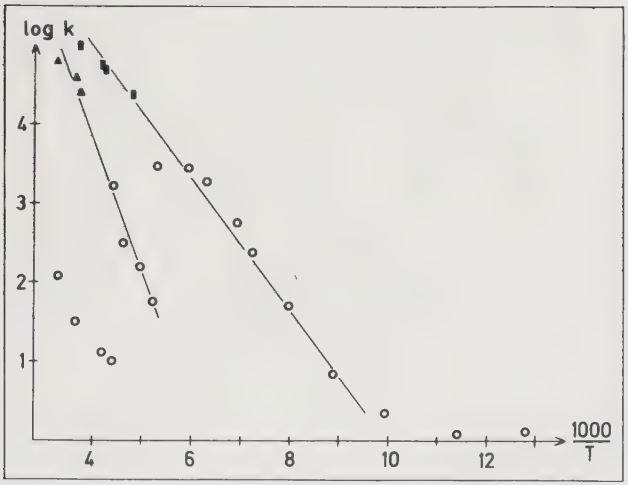


Abb. 2.27: Arrhenius-Diagramm der Absorptionssignale im msec-Blitz bei 610 nm (oo) und nsec-Blitzwerte bei 430 nm (▲▲) sowie bei 520 nm (▮▮) in entgaster Lösung

Beginn des Abklingens (ähnlich wie in Abb. 2.13) zu beobachten. In gleicher Weise erscheint bei ca. -80°C (1000/T = 5,2) die Komponente der dritten Geraden, während die Bildung der zweiten unterhalb dieser Temperatur eingefroren ist. Das Abklingen dieser neuen Komponente wird bei Temperaturen unter -170°C (1000/T = 10) temperaturunabhängig. Alle diese Beobachtungen wurden bei 610 nm gemacht, das Abklingen der Komponenten war stets erster Ordnung.

Eine vorläufige Erklärung für das Arrhenius-Diagramm ist, daß nur bis -50°C das Abklingen des DHC beobachtet wird, während

die mittlere Gerade möglicherweise dem DHC-Triplett-Zustand und die letzte wahrscheinlich dem Abklingen des Amin-Tripletts zuzuordnen ist, weil sich Zerfallskonstanten, die aus der Lebensdauer von im nsec-Blitz gemessenen Signalen bei 430 nm und 520 nm abgeschätzt wurden, zwanglos in das Diagramm (Abb. 2.21) einordnen lassen (bei 520 und 430 nm erscheinen üblicherweise bei Diphenylaminen die Signale von $^3A^*$ bzw. $^3DHC^*$). Auch zeigt die $^3A^*$-Phosphoreszenz bei Temperaturen unter -150°C (1000/T = 6,7) die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Absorptionssignale der dritten Komponente im Diagramm in Abb. 2.27.

Um diese vorläufigen Resultate zu stützen, wäre eine Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Signale im msec-Blitz erforderlich.

Die für die erste Kurve des Diagramms abzuschätzende Aktivierungsenergie von ca. 8 kcal/mol ist deutlich geringer als man sie bei den übrigen Aminen für die Ringöffnungsreaktion (k_9) unter diesen Bedingungen erhält (13 - 16 kcal/Mol).

Durch eine präparative Bestrahlung bei +8°C unter N_2 erhält man das in Abb. 2.28 abgebildete Massenspektrum der bestrahlten Probe. Es zeigt als wesentlichste Massen 208 (DHC'), 181 (N-Methylcarbazol – im Einklang mit dem Absorptionsspektrum in Abb. 2.26) und 149, eine Masse die normalerweise bei Diphenylaminen und Carbazolen nicht auftritt.

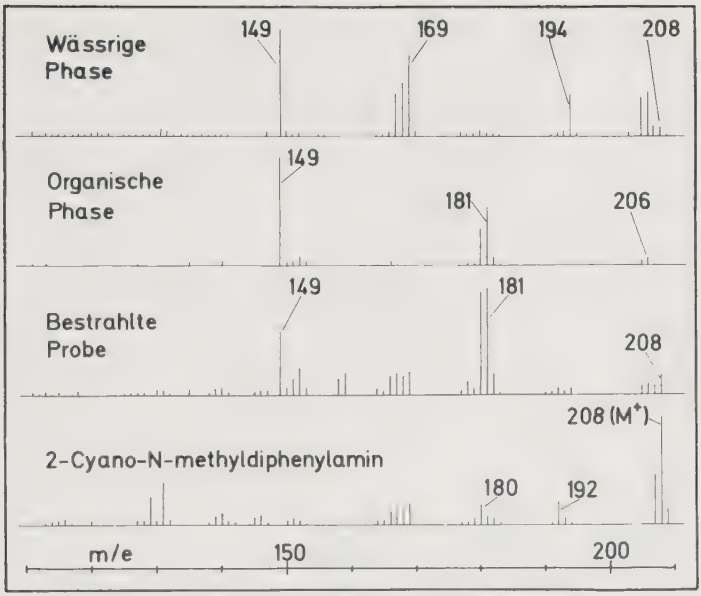


Abb. 2.28: Massenspektren von 2-Cyano-N-methyldiphenylamin und Bestrahlungsprodukten

Nach dem Ausschütteln der bestrahlten Probe mit konz. HCl zeigt die organische Phase, in der das N-Methylcarbazol allein erwartet wurde, das UV-Spektrum auf Abb. 2.29. Offensichtlich befindet sich in dieser Phase eine zweite Substanz (die Absorptionsmaxima des N-Methylcarbazols sind auf der Abbildung durch Pfeile markiert). Die zweite Substanz war sowohl im Küvettenversuch als auch bei der präparativen Bestrahlung im Absorptionsspektrum vorher kaum zu sehen.

Es liegt die Annahme nahe, daß die zweite Substanz ein weiteres Carbazol ist, dessen Absorptionsmaxima gegenüber dem N-Methylcarbazol um 20 nm rotverschoben sind. Es könnte beim Ausschütt-

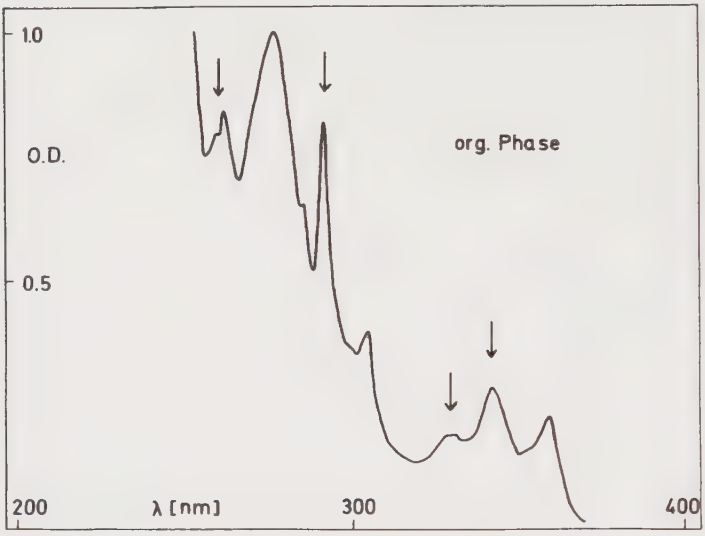


Abb. 2.29: Absorptionsspektrum der organischen Phase nach dem Ausschütteln, die markanten Peaks des N-Methylcarbazols sind durch Pfeile gekennzeichnet.

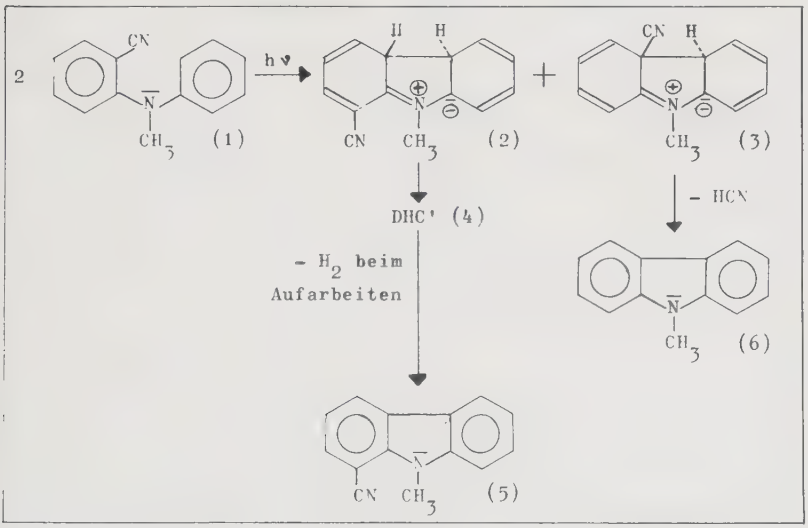
teln durch Dehydrierung des Dihydrocyanocarbazols zum Cyanocarbazol gebildet worden sein. Diese Annahme wird durch das Massenspektrum der organischen Phase (Abb. 2.28) gestützt, das die Massen 206 (N-Methylcyanocarbazol) und 181 (N-Methylcarbazol) zeigt (Abb. 2.28).

Das Massenspektrum der wässrigen Phase (Abb. 2.28) enthält als höchste Masse 208 (DHC'), außerdem 206 (vermutlich dehydriertes DHC' wie in der org. Phase). Die Masse des (weitgehend abgetrennten) N-Methylcarbazols 181 ist nur noch schwach vorhanden. Die verglichen mit den Spektren der organischen Phase und der bestrahlten Probe verhältnismäßig intensive Masse 169 kann von einem bei der Aufarbeitung entstandenen Produkt stammen.

Die in allen drei Spektren der Bestrahlungsprodukte enthaltene Masse 149 kann nur zu einem Produkt eines anderen Reaktionsweges oder einer Weiterreaktion der gebildeten Carbazole gehören.

2.5. Diskussion der Ergebisse aus 2.4.

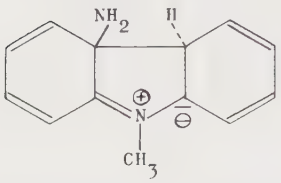
Zur Erklärung der bei dem Nitril geschilderten Befunde bietet sich folgende Hypothese an:



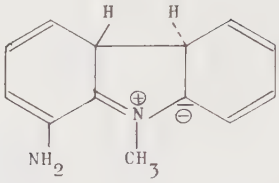
Schema VI

Die Abklingkurven zerfallen wie beschrieben in einen schnelleren und einen langsameren Anteil. Die Anteile können nach Schema VI dem Zerfall der verschiedenen DHC (2) und (3) zugeordnet werden. Das Gleiche wurde beim 2-Amino-N-methyldiphenylamin beobachtet.

Auch hier ist die Bildung zweier DHC denkbar:

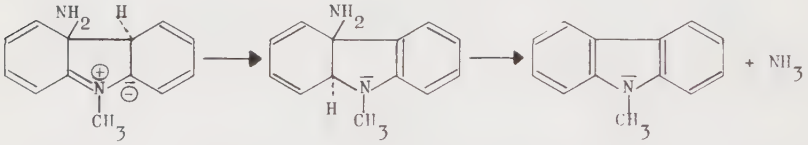


und



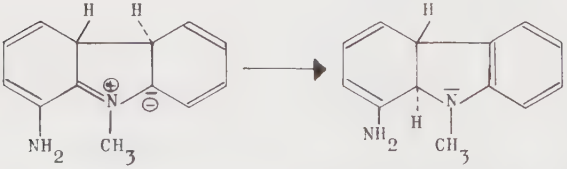
Beide können nach dem Mechanismus auf S. 25 zum DHC' reagieren, aus dem sich dann im Fall 1 NH_3 abspaltet, so daß als Endprodukt N-Methylcarbazol entsteht.

Fall 1:



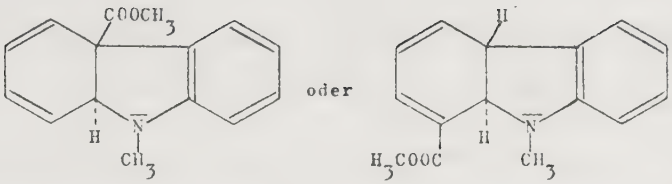
Im Fall 2 wird ein anderes DHC' gebildet, das zu den in Kap. 2.4.2 erwähnten Nebenprodukten gehören kann.

Fall 2:



Bei der Carbomethoxy-Verbindung führt die Reaktion nur bis zum DHC'. Da das Abklingen des DHC hier nicht in einen schnelleren und einen langsameren Teil zerfällt, scheint nur ein DHC und daher auch nur ein DHC' gebildet zu werden:

Entweder



Eine Disproportionierung wie beim N-Methyldiphenylamin findet bei den 2-substituierten N-Methyldiphenylaminen nicht statt oder ist von untergeordneter Bedeutung. Das mag entweder daran liegen, daß die ortho-Substituenten die Disproportionierung sterisch behindern oder daran, daß die Stabilisierungsenergie, die beim DHC' des N-Methyldiphenylamins durch den Übergang zum vollaromatischen Carbazol frei wird, in diesen Fällen nicht so groß ist, oder daran, daß Umlagerungen zu stabileren Dihydrocarbazolen schneller vor sich gehen als die Disproportionierung.

Bei der Diskussion wurde bisher nicht berücksichtigt, daß die Umlagerung DHC ⟶ DHC' die aktivierungsenergiefreie Reaktion des DHC in entgaster Lösung ist, während der Hochtemperaturanteil des Arrhenius-Diagramms der Ringöffnungsreaktion des DHC zurück zum Amin zugeschrieben wurde. Beim 2-Amino-N-methyldiphenylamin wurde die präparative Bestrahlung unter N_2 zwar im Tieftemperaturbereich bei -60°C vorgenommen, die Verbindung bildet jedoch auch bei Zimmertemperatur anaerob Carbazol (s. Abb. 2.12).

Bei der Cyanoverbindung konnte im Arrhenius-Diagramm kein Tieftemperaturanteil gefunden werden (Abb. 2.27). Die präparative Bestrahlung wurde bei +8°C vorgenommen, weil bei tiefen Temperaturen kein Carbazol gebildet wird.

Es bleibt also die Frage offen, warum bei diesen beiden Verbindungen in einem Temperaturbereich anaerob Carbazol gebildet wird, in dem beim N-Methyldiphenylamin die Ringöffnungsreaktion etwa tausendmal schneller ist als die DHC'-Bildung. Das Gleiche sollte zumindest auch für das 2-Amino-N-methyldiphenylamin gelten (vgl. Arrhenius-Diagramm, Abb. 2.16). Da zudem bei dieser Verbindung die Quantenausbeuten der Photoreaktionen bei -70°C und bei +20°C gleich sind, muß angenommen werden, daß es sich bei der Reaktion mit der Aktivierungsenergie von 15 kcal/Mol nicht um die Ringöffnungsreaktion handelt, sondern um eine neue Art der Carbazolbildung.

Ein radikalischer Mechanismus wie er im Folgenden für das unsubstituierte Diphenylamin diskutiert wird, kommt hier nicht in Frage, weil dort das Proton am Stickstoff abgespalten wird. Ein anderer Radikalmechanismus, etwa die HCN- bzw. NH_3-Abspaltung unmittelbar aus den 4a,4b-Positionen des DHC, ist natürlich denkbar und könnte ebenfalls das Auftreten des überlagerten schnellen Signals beim DHC-Zerfall erklären.

Für das Nitril, bei dem die Analyse der bei +8°C bestrahlten Probe eine DHC'-Bildung bei dieser Temperatur nahelegt, ist durch die im Folgenden (S. 70 ff) beschriebene Untersuchung aromatischer Enamine noch eine andere Erklärung möglich ge-

worden. Bei den Enaminen findet die Bildung eines DHC-Analogons bereits bei Zimmertemperatur statt und hat Aktivierungsenergien zwischen 6 und 12 kcal/Mol, während die Ringöffnungsreaktion nicht beobachtet wird. Wie schon beschrieben, hat der DHC-Zerfall des Nitrils im Zimmertemperaturbereich nicht die für die Ringöffnungsreaktion bei den anderen Diphenylaminen übliche Aktivierungsenergie von 12 - 16 kcal/Mol, sondern nur eine von 8 kcal /Mol. Es kann also sein, daß sich das Nitril wie die Enamine verhält und bei Zimmertemperatur DHC' bildet, das dann wie diskutiert zu den Endprodukten weiterreagiert.

2.6. Untersuchungen an sekundären Diphenylaminen

Die Eigenschaften der Amine sind in der Tabelle auf S. 30 enthalten. Die Untersuchungen wurden in MCH als Lösungsmittel durchgeführt.

2.6.1. 2-Nitrodiphenylamin, 2-Amino-diphenylamin, 2-Carbomethoxydiphenylamin

Die Nitroverbindung ist photochemisch stabil, die beiden anderen Amine bilden unter allen Bedingungen kein Carbazol (s. Abb. 2.30), das Absorptionsspektrum der Carbomethoxyverbindung ändert sich bei Bestrahlung nur sehr wenig.

Es kann sich bei den Produkten auch nicht um DHC' handeln, weil in Blitzexperimenten kein DHC nachgewiesen werden konnte. Die Ringschlußreaktion $^3A^* \longrightarrow {}^3DHC^*$ findet also wahrscheinlich auch nicht statt.

Außer bei der Nitroverbindung konnte durch die Aufnahme von Phosphoreszenzspektren in glasartig erstarrtem Lösungsmittel die Existenz des Amin-Triplett-Zustandes nachgewiesen werden.

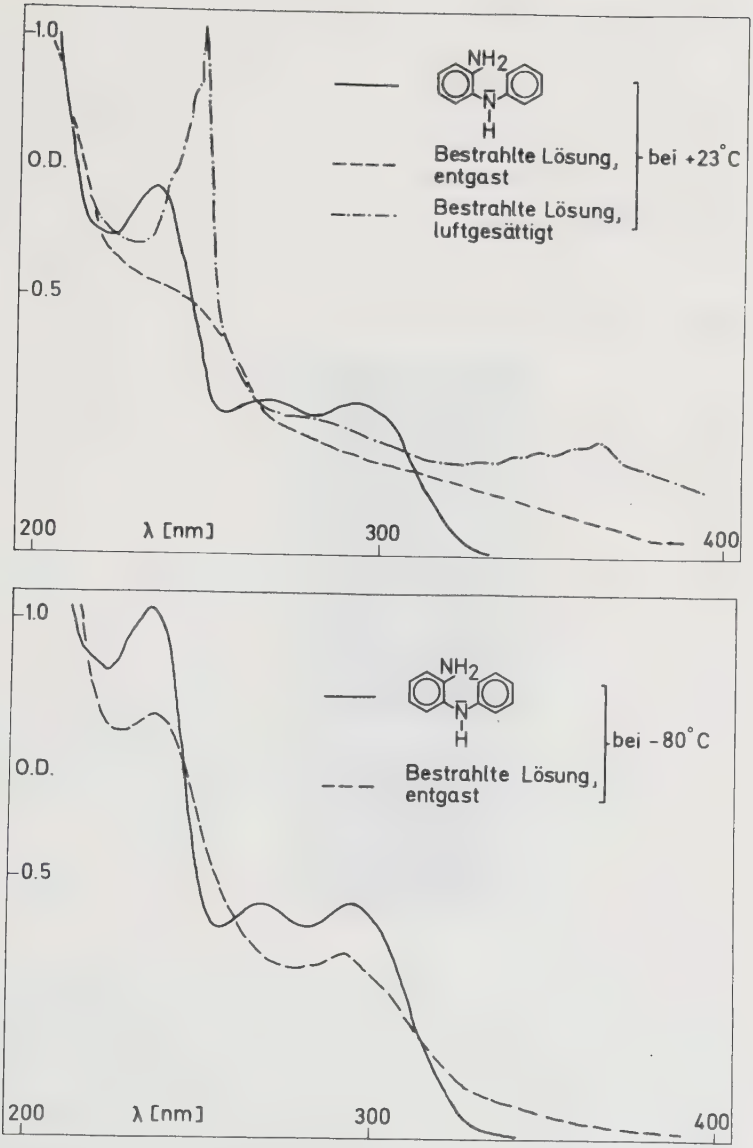


Abb. 2.30: Absorptionsspektren von 2-Amino-diphenylamin und Bestrahlungsprodukten

2.6.2. Diphenylamin

Das unsubstituierte Diphenylamin bildet in entgaster Lösung bei + 20°C unter H_2-Abspaltung ohne nennenswerte Nebenreaktionen Carbazol [4]. DHC entsteht zwar in hoher Ausbeute, die Abklingkurven des DHC setzen sich jedoch aus mehreren Prozessen zusammen. Mit sinkender Temperatur nimmt die DHC-Ausbeute ab, in entgaster Lösung ist sie 50mal größer als in luftgesättigter.

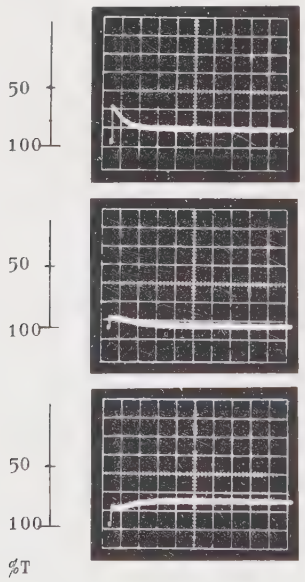


Abb. 2.31: Absorptionssignale des Diphenylamins in Äther, entgast.

Der Amin-Triplett- und der DHC-Triplett-Zustand sind im nsec-Blitzexperiment nachzuweisen. Man beobachtet drei Signale mit unterschiedlicher Lebensdauer (Abb. 2.31). Das kurzlebigste bei 520 nm ist dem $^3A^*$ zuzuordnen, das nächst langlebigere bei

430 nm dem ^{3}DHC*. Das Entstehen des ^{3}DHC* kann nicht beobachtet werden, da bei 430 nm das Abklingen der Absorption des ^{3}A* und das Anwachsen der Absorption des ^{3}DHC*offenbar mit gleichem Extinktionskoeffizienten überlappt, so daß im ersten Teil des Signals eine Stufe gebildet wird. Bei 600 nm beobachtet man das Entstehen von DHC, das am Anfang von der Abklingkurve des Amin-Triplett-Zustandes (^{3}A*) überlappt wird. +)

Mit dem msec-Blitz wurde für den ^{3}A*-Zerfall zwischen -95°C und -195°C eine Arrhenius-Gerade bestimmt, die für k_6 eine Aktivierungsenergie von 3 kcal/Mol liefert. Die mit dem nsec-Blitz ermittelte Zerfallskonstante bei Zimmertemperatur liegt ebenfalls auf der Geraden (Abb. 2.32).

Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion bis zur DHC-Bildung nach dem Schema in Abb. 1.1 abläuft. Da der anschließende DHC-Zerfall in entgaster Lösung bei Zimmertemperatur zu C und H_2 führt, liegt hier offenbar eine Reaktion vor, die schneller abläuft als die sonst unter diesen Bedingungen stattfindende Ringöffnungsreaktion des DHC.

+) Die nsec-Blitzexperimente wurden in Äther als Lösungsmittel durchgeführt, da die Substanz bei der Anregungswellenlänge des N_2-Lasers (337 nm) in MCH nicht absorbiert.

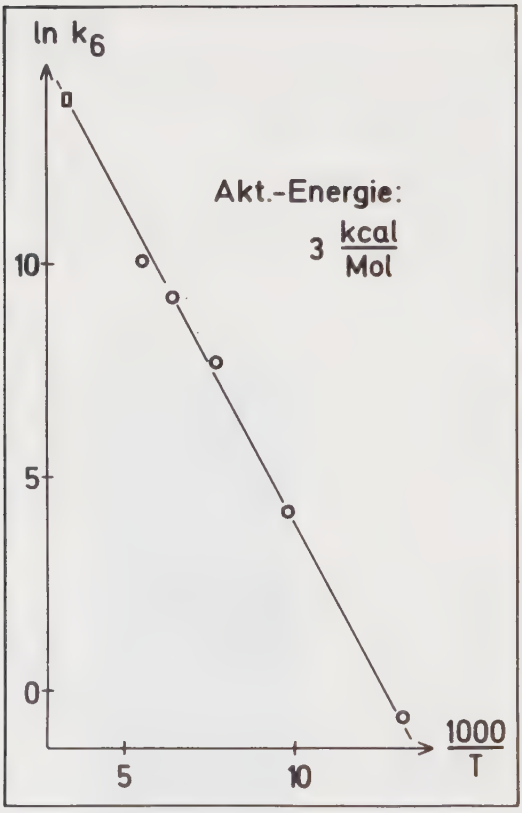
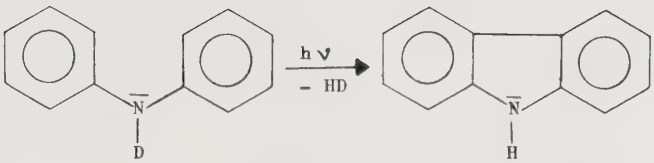


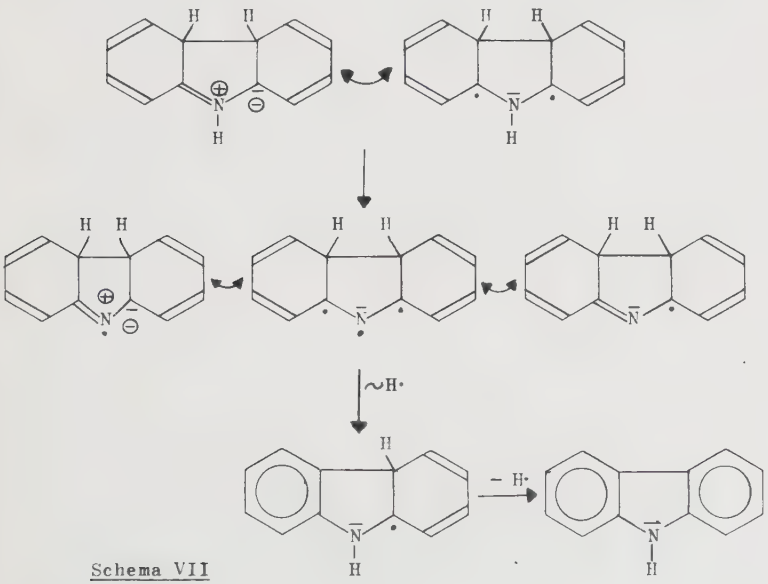
Abb. 2.32: Arrhenius-Diagramm des anaeroben Triplett-Zerfalls von Diphenyl - amin. ▯ = Meßwert mit nsec-Blitz

Mit am Stickstoff deuteriertem Diphenylamin wurde bei +8°C eine Bestrahlung unter N_2 durchgeführt. Es entsteht undeuteriertes Carbazol. Bei der Carbazolbildung geht also das H- bzw. D-Atom am Stickstoff verloren:



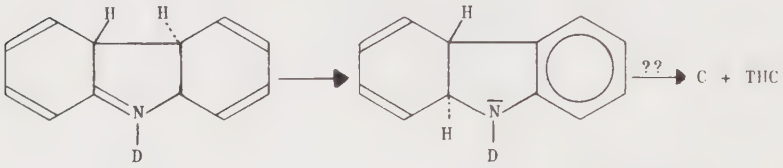
Von Tauer [4] wurde nachgewiesen, daß diese Reaktion über radikalische Zwischenstufen abläuft.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse muß für den DHC-Zerfall ein Mechanismus angenommen werden, der radikalisch abläuft und bei dem das H-Atom am Stickstoff mit abgespalten wird, z.B. wie in Schema VII.



Schema VII

Es wäre interessant, diese Reaktion mit N-deuteriertem Diphenylamin auch bei tieferen Temperaturen zu untersuchen, weil evtl. auch die DHC'-Bildung eine Rolle spielen kann:



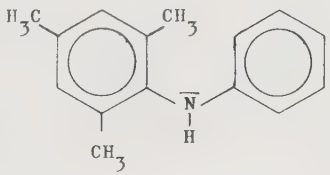
Verläuft dann die Reaktion wie beim N-Methyldiphenylamin, so müßte THC nachzweisen sein und das D-Atom im Molekül erhalten bleiben.

Allerdings konnte keine temperaturunabhängige, der DHC'-Bildung zuzuschreibende Reaktion nachgewiesen werden, weil wegen der komplizierten Reaktionsordnung des DHC-Zerfalls kein Arrhenius-Diagramm aufgestellt werden konnte.

Die komplexen Abklingkurven können dadurch erklärt werden, daß die postulierten Radikale, die aus dem DHC entstehen (s. Schema VII), zum Teil auch bei 610 nm absorbieren und verschieden schnell weiterreagieren.

2.6.3. 2,4,6 - Trimethyldiphenylamin

Wie das Absorptionsspektrum zeigt, entsteht während der Bestrahlung der Verbindung



in luftgesättigter Lösung bei Zimmertemperatur kurzzeitig ein Produkt mit strukturierter Absorption, die im langwelligen Teil den Carbazolspektren ähnelt und bei weiterer Bestrahlung wieder verschwindet (Abb. 2.33). In entgaster Lösung bei -80°C entsteht durch Belichtung ein Produkt mit unstrukturierter Absorption.

Experimente mit dem msec-Blitz beweisen die DHC-Bildung. Das DHC hat sein Absorptionsmaximum bei λ = 640 nm und folgt erstaunlicherweise der sonst nur bei N-methylierten Diphenylaminen beobachteten Kinetik (Abb. 2.34).

Im Gegensatz zu der am Stickstoff methylierten Verbindung (Kap. 2.2) nimmt hier die DHC-Ausbeute mit fallender Temperatur ab (Abb. 2.35).

Die $^3A^*$-Absorption wurde nur bei tiefer Temperatur gemessen (λ_{max} = 515 nm). Laser-Experimente waren nicht durchzuführen,

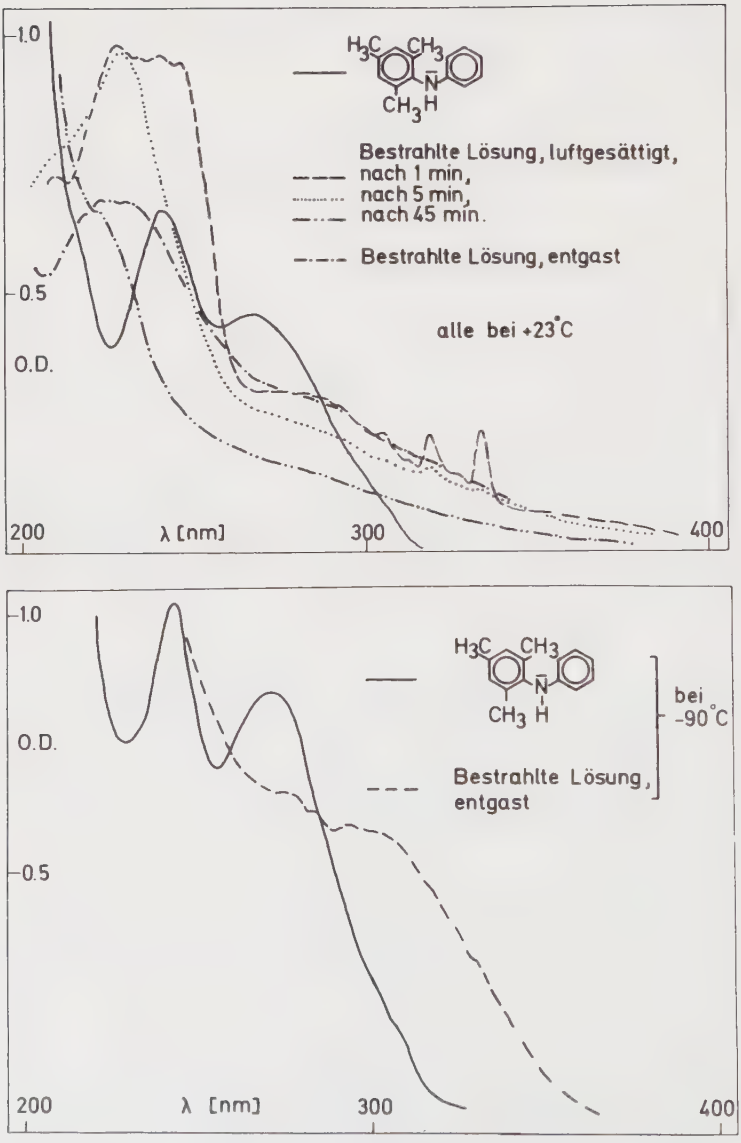


Abb. 2.33: Absorptionsspektren von 2,4,6-Trimethyldiphenylamin und Bestrahlungsprodukten in MCH.

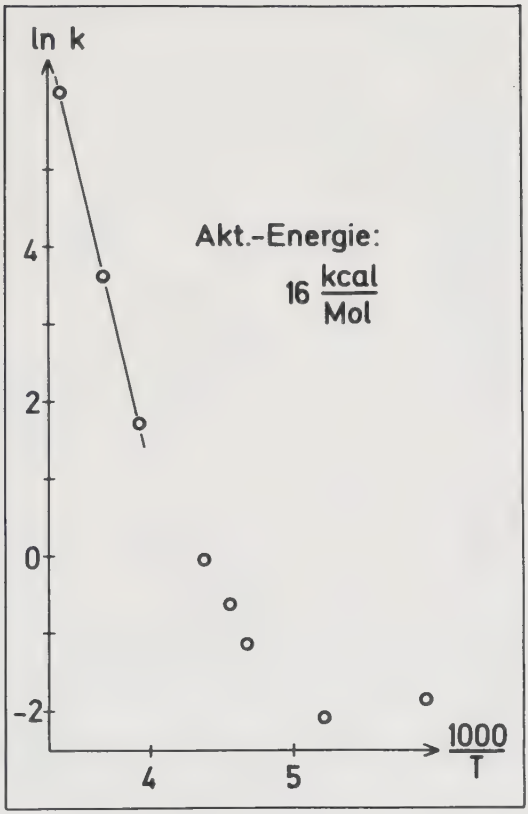


Abb. 2.34: Arrhenius-Diagramm des anaeroben DHC-Zerfalls in MCH
$k = k_9 + k_{11}$

weil die Substanz bei 337 nm nicht absorbiert.

Eine Radikal-Reaktion wie vorher für das Diphenylamin besprochen, die zum N-Methyl-1,3-dimethylcarbazol führen würde, tritt nicht auf.

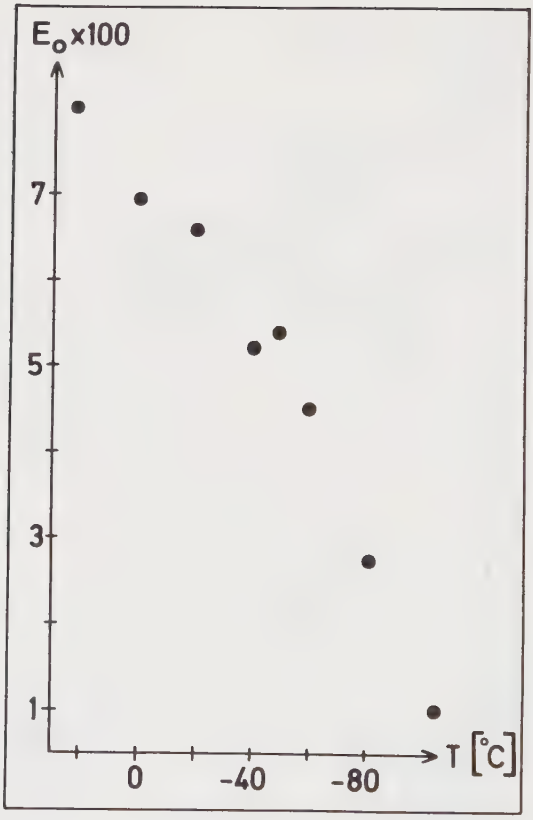


Abb. 2.35: DHC-Ausbeute (E_o bei 640 nm) bei verschiedenen Temperaturen

2.6.4. 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin [+)]

Bei dieser Verbindung konnte kein DHC nachgewiesen werden.

[+)] Die Substanz wurde als Nebenprodukt einer von Hinkel und Summers [32)] beschriebenen Reaktion isoliert. Herr M. Kaganowitsch vom Weizmann-Institut (Israel) hat diese Substanz in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

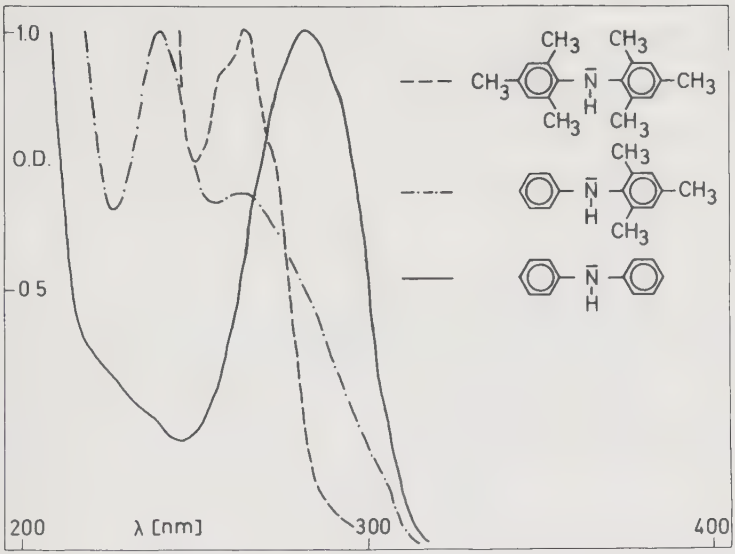


Abb. 2.36: Absorptionsspektren von Diphenylamin, 2,4,6-Trimethyldiphenylamin und 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin

Wie ein Vergleich der Absorptionsspektren von Diphenylamin, 2,4,6-Trimethyldiphenylamin und 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin (Abb. 2.36) zeigt, scheinen die Phenylringe mit steigender Methylgruppenzahl zunehmend gegeneinander verdrillt zu sein, da das langwellige Ende der Absorption immer mehr blauverschoben wird, was auf eine abnehmende Konjugation zwischen den beiden Ringen durch die Verdrillung hindeutet. Beim 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin

ist die Verdrillung offenbar so stark, daß der Ringschluß zum DHC nicht mehr möglich ist. Ein weiterer Grund für die Unmöglichkeit der Ringschlußreaktion könnte die im Vergleich zu anderen Diphenylaminen (s.Tabelle auf S.30) niedrige Triplett-Energie von 55 kcal/Mol sein, die die Reaktion zum möglicherweise höher liegenden DHC-Triplett-Zustand verhindert (s.u.).

2.7. Diskussion der Untersuchungen an sekundären Diphenylaminen und Vergleich mit den tertiären Aminen

Nach einer von E.W. Förster [5] gefundenen Regel sind nur Diphenylamine mit Triplett-Energien von mehr als ca. 66 kcal/Mol zu der Reaktion $^3A^* \xrightarrow{k_6} {}^3DHC^*$ befähigt. In der Tabelle auf S. 30 sind die Triplett-Energien der untersuchten Amine enthalten. Vergleicht man sie, so stellt sich heraus, daß sie bis auf das 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin (E_T nur 59,5 kcal/Mol) dieser Regel folgen. Die drei sekundären Diphenylamine 2-Aminodiphenylamin, 2-Carbomethoxydiphenylamin und 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin, denen der Reaktionsschritt k_6 offenbar nicht möglich ist, haben mit 65,7, 64,2 und 55 kcal/Mol Triplett-Energie zu niedrige Werte für die Reaktion.

Von den DHC-bildenden sekundären Diphenylaminen 2,4,6-Trimethyldiphenylamin und Diphenylamin ist für das zweite nachgewiesen und für das erste anzunehmen, daß das DHC in der gleichen Weise (Schema Abb. 1.1.) gebildet wird wie bei den tertiären.

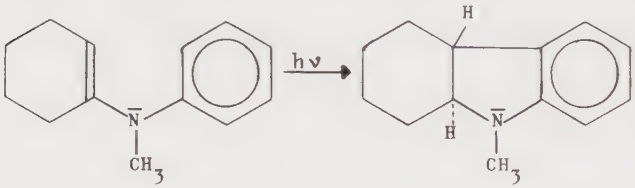
Der DHC-Zerfall weist nur bei der trimethylierten Verbindung das für entgaste Proben typische Arrhenius-Diagramm ($k_9 + k_{11}$) auf, während beim Diphenylamin bei Zimmertemperatur ein radikalischer DHC-Zerfallsmechanismus schneller vor sich geht als die Ringöffnungsreaktion (k_9).

Das Diphenylamin (und auch das 2-Cyano-N-methyldiphenylamin) bildet in sauerstoffhaltiger Lösung nur wenig DHC. Aus der Tabelle auf S. 30 ist ersichtlich, daß diese Amine eine vergleichsweise lange Triplett-Lebensdauer haben, so daß der Amin-Triplett-Zustand größtenteils durch O_2 gelöscht wird, ehe er zum DHC-Triplett reagieren kann.

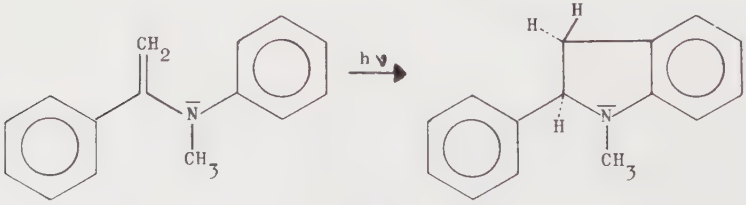
2.8. Untersuchungen an aromatischen Enaminen

Es wurde versucht mit Hilfe von Blitzlichtexperimenten den Mechanismus der folgenden, aus der Literatur [27-31] bekannten Photocyclisierungen aufzuklären und mit dem der Carbazolbildung der Diphenylamine zu vergleichen:

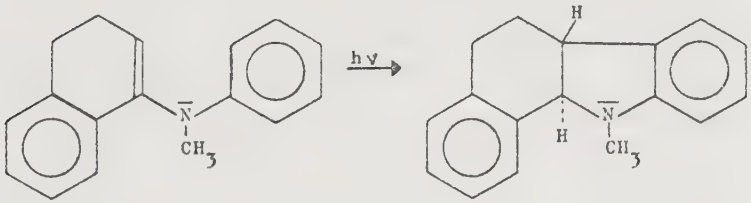
1. Cyclisierung von 1-(N-Methylanilino)cyclohexen zu 1,2,3,4, 4a,9a-Hexahydro-9-methylcarbazol:



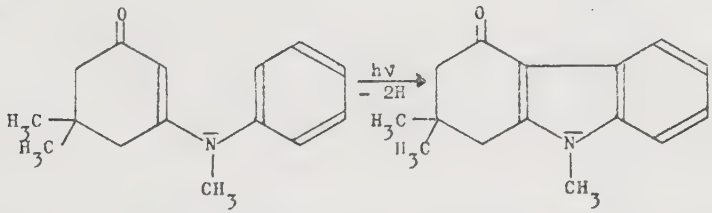
2. Cyclisierung von ß-(N-Methylanilino)styrol zu 2-Phenyl-2,3-dihydro-N-methylindol:



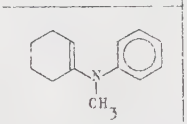
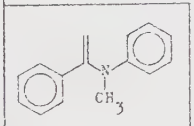
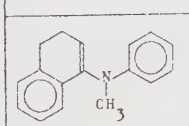
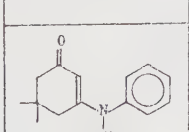
3. Cyclisierung von 1,2-Dihydro-4-(N-methylanilino)-naphthalin zu 1,2-Benz-3,4,4a,9a-tetrahydro-9-methylcarbazol:



4. Cyclisierung von 5,5-Dimethyl-3-(N-methylanilino-)cyclohex-2-en-1-on zu 2,2'-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-9-methylcarbazol-4-on:



Die Reaktionen wurden von den Autoren sämtlich unter Sauerstoffausschluß bei Zimmertemperatur in Äther durchgeführt. Die Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff führt nicht, wie man in Analogie zur Carbazolbildung vermuten könnte, direkt zu den Hexahydrocarbazol- bzw. Indolderivaten und H_2O_2. Vielmehr werden laut Chapman[29] die gleichen Produkte wie bei der anaeoben Bestrahlung gebildet, die dann allmählich zu den gesättigten Derivaten oxydiert werden. Die Blitzlichtexperimente wurden ebenfalls in entgastem Äther durchgeführt. Die im Verlauf der Untersuchungen ermittelten Eigenschaften der Substanzen sind in der Tabelle auf S. 72 zusammengefaßt.

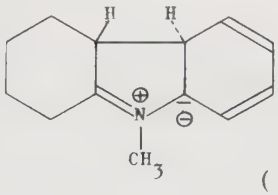
	Absorptionsmaximum des EA-DHC [nm]	Lebensdauer des EA-DHC b. Zimmertemperatur [msec]	Akt. Energie des EA-DHC-Zerfalls [kcal/Mol]	Abnahme d. EA-DHC Ausbeute bei tiefen Temperaturen	$^3A^*$-Absorption	Akt. Energie des $^3A^*$-Zerfalls [kcal/Mol]	^{3}EA-DHC* Absorption	Akt. Energie des ^{3}EA-DHC*-Zerfalls [kcal/Mol]
	515	2,3	6	+			-	
	550	340	6	+	+		+	
	580	2500	12	-	+	8	+	4
	500	26,5	8	+	nur 1 Signal beobachtet. Akt. Energie = 2 kcal/Mol			

+ = ja , - = nein

2.8.1. 1-(N-Methylanilino-)cyclohexen

Nur in speziell getrockneten Lösungsmitteln (s.Kap.6.3.) ist es möglich, eine spektroskopische Probe dieser Substanz, d.h. eine Lösung, die nur ca. 10^{-4} molar ist, zu untersuchen (dies gilt auch für das anschließend besprochene ß-(N-Methylanilino-) styrol). In unbehandelten bzw. mit üblichen Methoden getrockneten Lösungsmitteln ist der Gehalt an Wasser und Substanz stets in der gleichen Größenordnung. Das Enamin ist so stark wasserempfindlich, daß es unter diesen Bedingungen quantitativ zu Cyclohexanon und N-Methylanilin hydrolysiert wird.

Chapman und Mitarbeiter [27-29] nahmen bei der Diskussion des Mechanismus der Photocyclisierung, in Anlehnung an das DHC bei den Diphenylaminen, ein zwitterionisches Zwischenprodukt (EA-DHC) an:



(EA-DHC)

Dieses Enamin-DHC (EA-DHC) sollte sich im Blitzexperiment wie das DHC beobachten lassen, jedoch ein Absorptionsmaximum bei niedrigeren Wellenlängen als das DHC (610 nm) haben, weil es zwei Doppelbindungen weniger besitzt.

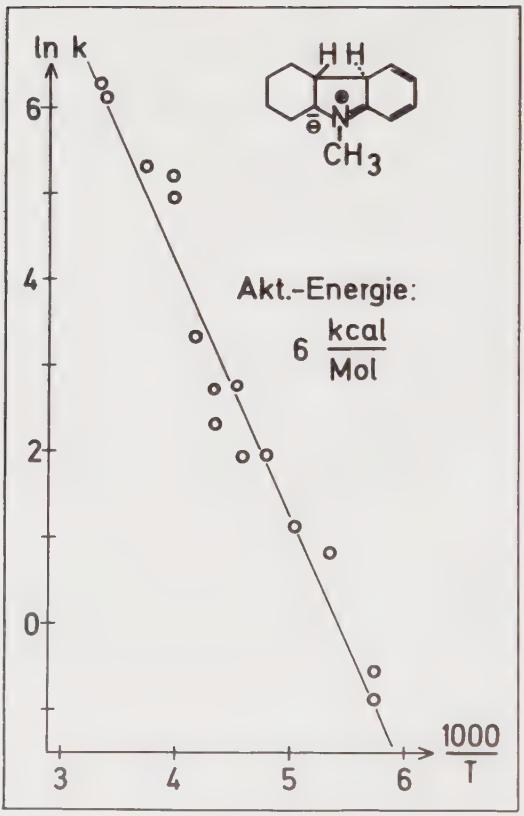


Abb. 2.37: Arrhenius-Diagramm des EA-DHC-Zerfalls in entgastem Äther

Im msec-Bereich konnte tatsächlich das Signal eines solchen Zwischenprodukts beobachtet werden, dessen Absorptionsmaximum bei 515 nm liegt und das nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abklingt. Die Aktivierungsenergie des EA-DHC-Zerfalls beträgt 6 kcal/Mol (Abb. 2.37), die Ausbeute an EA-DHC nimmt mit sinkender Temperatur ab (Abb. 2.38). Ein aktivierungsenergiefreier Tieftemperaturteil wie beim DHC tritt nicht auf.

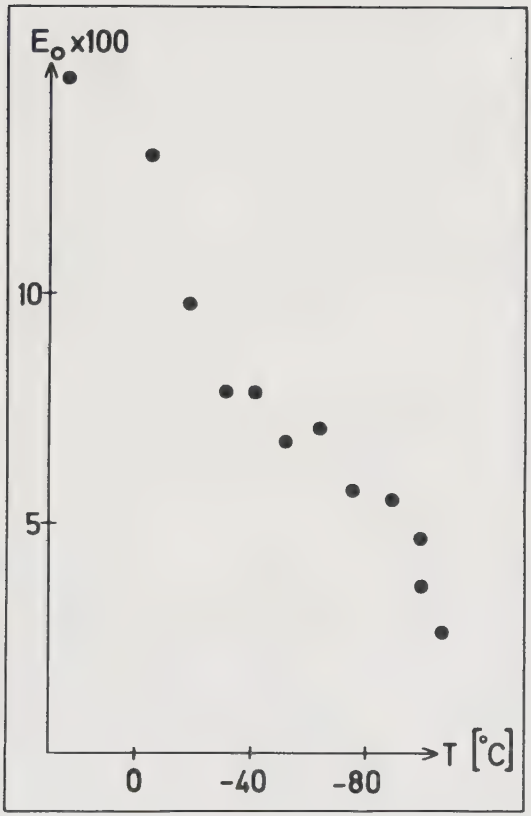
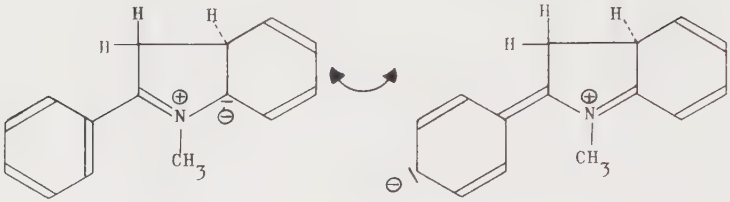


Abb. 2.38: EA-DHC-Ausbeute (E_o bei 515 nm) bei verschiedenen Temperaturen

Im nsec-Bereich konnte diese Substanz nicht untersucht werden, da sie bei der Anregungswellenlänge des N_2-Lasers nicht absorbiert.

2.8.2. β-(N-Methylanilino-)styrol

Das EA-DHC von dieser Substanz



sollte wegen des zusätzlichen Phenylkerns langwelliger absorbieren als das Analogon des oben besprochenen Cyclohexenderivats.

Man findet im msec-Blitzexperiment ein Zwischenprodukt mit einem Absorptionsmaximum bei 550 nm (Abb. 2.39), das mit einer Aktivierungsenergie von 6 kcal/Mol abklingt (Abb. 2.40) und dessen Ausbeute mit fallender Temperatur so stark abnimmt, daß es bei -60°C nicht mehr meßbar ist (Abb. 2.41).

Im nsec-Blitzexperiment beobachtet man in sauerstofffreier Lösung bei 550 nm (Abb. 2.42b) ein Signal, das mit einer Geschwindigkeitskonstanten anwächst, mit der ein weiteres Signal bei 390 nm (Abb. 2.42a) abklingt. Dieses Signal bei 390 nm enthält eine sehr kurzlebige Komponente, die dem Signal unmittelbar nach dem Blitz überlagert ist. Die schnelle Komponente wird mit fallender Temperatur deutlicher sichtbar, da dann die Ausbeute des langsamer abklingenden Anteils immer mehr zurückgeht (Abb. 2.42c,d). Im gleichen Maße schwindet

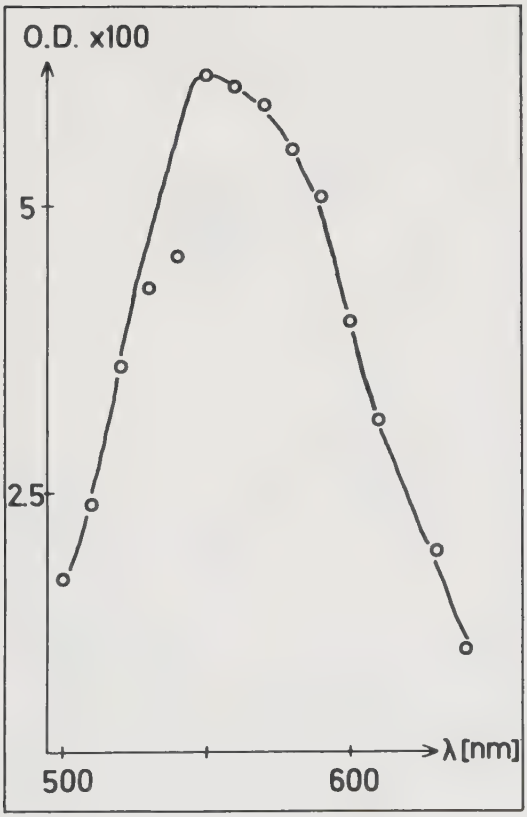


Abb. 2.39: Absorptionsspektrum von EA-DHC zwischen 500 und 630 nm in Äther. Die Werte wurden aus Abklingkurven ermittelt, die auf t = o extrapoliert werden mußten.

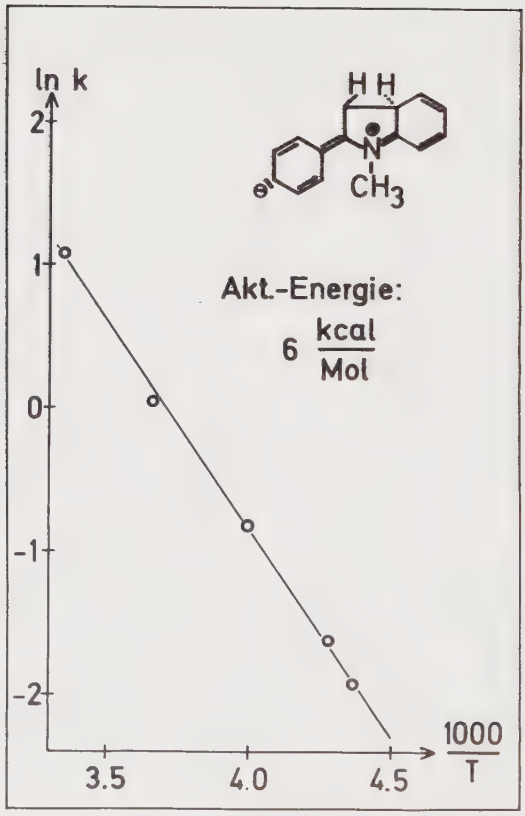


Abb. 2.40: Arrhenius-Diagramm des anaeroben EA-DHC-Zerfalls in Äther

auch die Intensität des bei 550 nm zu beobachtenden Signals. Unterhalb von -60°C ist von beiden fast nichts mehr zu erkennen. In diesem Temperaturbereich kann die schnelle Komponente des Signals bei 390 nm allein beobachtet werden (Abb. 2.42g). Das Abklingen dieser Komponente ist nahezu temperaturunabhängig. In luftgesättigter Lösung wird das Anwachsen des Signals bei 550 nm schneller (Abb. 2.42f), in gleichem Maße

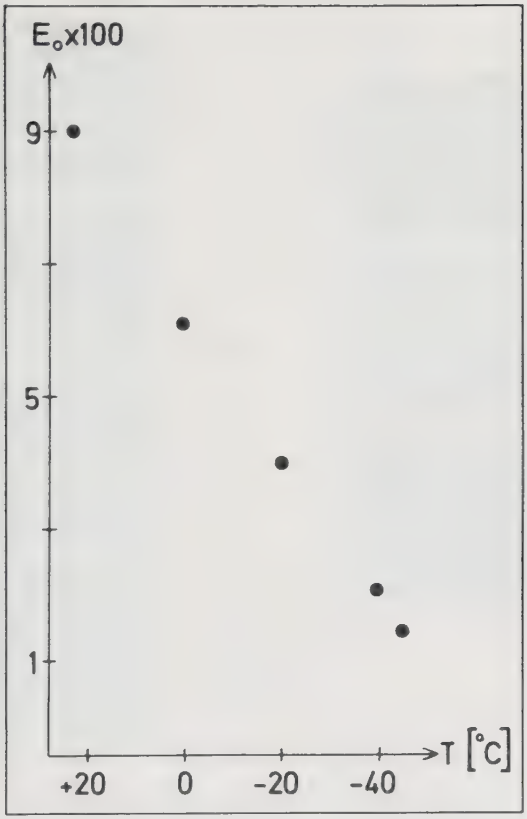
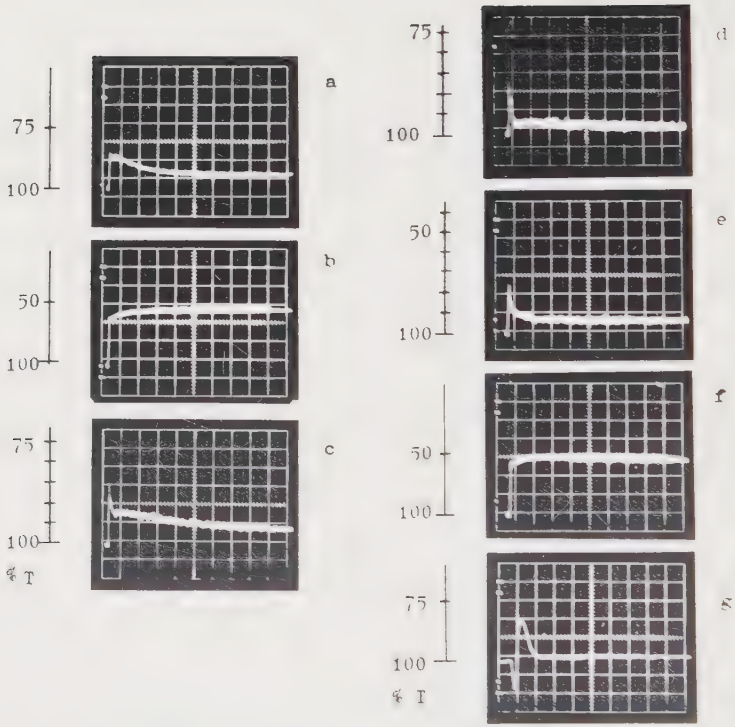


Abb. 2.41: EA-DHC-Ausbeute (E_o bei 550 nm) bei verschiedenen Temperaturen

wird die langsamer abklingende Komponente des Signals bei 390 nm kurzlebiger und seine Lebensdauer nähert sich der zweiten bei 390 nm zu beobachtenden Komponente an (Abb.2.42e).

Da [illegible] Sensibilisierungsexperimente von Chapman und Mitarbeitern [27-29] nachgewiesen wurde, daß die Photocyclisierung des ß-(N-Methylanilino-)styrols über den Triplett-Zustand des



a: 390 nm, +23°C, 0,2 µsec Div., rel. Blitzintensität: 0,9

b: 550 nm, +23°C, 0,2 µsec Div., rel. Blitzintensität: 1

c: 390 nm, -13°C, 0,2 µsec Div., rel. Blitzintensität: 1,2

d: 390 nm, -84°C, 0,2 µsec Div., rel. Blitzintensität: 1

e: 390 nm, +23°C, 0,2 µsec Div., rel. Blitzintensität: 0,9 (luftgesättigt)

f: 550 nm, +23°C, 0,2 µsec Div., rel. Blitzintensität: 0,8 (luftgesättigt)

g: 390 nm, -60°C, 0,05µsec Div., rel. Blitzintensität: 0,5

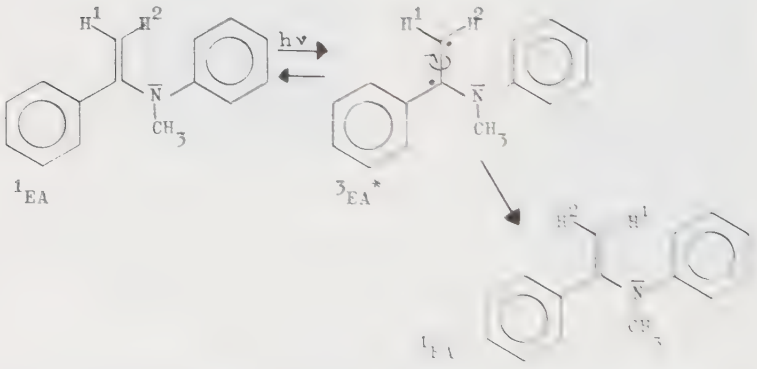
Abb. 2.41: Absorptionssignale im µsec-Blitz von 3-(N-Methylanilino-)styrol (a,b,c,d,g:entgast; e,f: luftgesättigt)

Amins verläuft, liegt es nahe, das kurzlebigste der beobachteten Signale dem Amin-Triplett zuzuordnen. Die Reaktion ist mit Xanthon (E_T = 74 kcal/Mol) und Michler's Keton (E_T = 61 kcal/Mol), nicht aber mit Fluorenon (E_T = 53 kcal/Mol) zu sensibilisieren. Auch die langlebigere Komponente des Signals bei 390 nm ist wahrscheinlich ein Triplett-Zustand, da seine Lebensdauer in luftgesättigter Lösung abnimmt. Außerdem reagiert diese Komponente offensichtlich zu der Substanz, deren Absorption bei 550 nm beobachtet wird, weil stets die Geschwindigkeitskonstanten des Abklingens bei 390 nm mit dem Anwachsen bei 550 nm verknüpft sind und auch die Ausbeuten der Komponenten sich in gleicher Weise verändern. Die bei 550 nm beobachtete Substanz ist mit ziemlicher Sicherheit das EA-DHC, das wie oben beschrieben bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsmaximum hat. Die langlebigere Komponente des Signals bei 390 nm kann mit großer Wahrscheinlichkeit dem Triplett-Zustand des EA-DHC zugeordnet werden. In begaster Lösung beobachtet man die O_2-Löschung dieses Tripletts zu seinem Grundzustand (Abb.2.42e,f).

Unerwartet ist das Verhalten des Amin-Triplett-Zustands $^3A^*$. Bei Zimmertemperatur klingt er so schnell ab, daß er durch den Sauerstoff einer luftgesättigten Lösung in einer diffusionsbestimmten Reaktion nicht gelöscht werden kann, wie man daran sieht, daß die Ausbeute an ^{3}EA-DHC* und an EA-DHC bei Luftzutritt nicht vermindert wird. Weiterhin ist das Abklingen des $^3A^*$ von der Temperatur unabhängig und kann noch in Bereichen beobachtet werden, in denen die temperaturabhängige ^{3}EA-DHC*-Bildung bereits nicht mehr zu erkennen ist. Die temperaturunabhängige Reaktion ist daher nicht der Ringschluß $^3A^* \longrightarrow {}^3$EA-DHC*, son-

dern dieser konkurriert bei Temperaturen oberhalb -60°C mit ihr. Andererseits werden bei der Reaktion keine Nebenprodukte in nennenswerter Ausbeute gebildet, also führt die temperaturunabhängige Reaktion aus dem $^3A^*$ wohl zum Enamin-Grundzustand zurück.

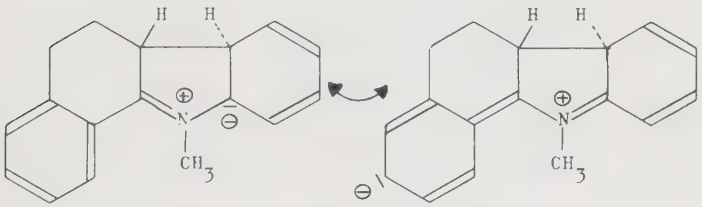
Gut vorstellbar ist, daß es sich bei dieser Reaktion um die cis-trans Isomerisierung der Styrol-Doppelbindung handelt:



Das Isomerisierungsprodukt kann nicht vom Ausgangsamin unterschieden werden. Die zwei anschließend besprochenen Enamine haben nicht die Möglichkeit zu einer solchen Isomerisierung, ihr Triplett-Zustand zeigt auch nicht dieses Verhalten, sondern die Lebensdauer hängt stark von der Temperatur ab (s.Abb. 2.45 und Abb. 2.49).

2.8.3. 1,2-Dihydro-4-(N-methylanilino-)naphthalin

Das Absorptionsmaximum des EA-DHC dieser Verbindung



liegt mit 580 nm noch etwas langwelliger (Abb. 2.43) als beim ß-(N-Methylanilino)styrol, seine Ausbeute nimmt im Gegensatz zur vorher besprochenen Verbindung bis -100°C nicht ab: E_o bei 0°C = 0,11, bei -23°C = 0,11, bei -47°C = 0,12, bei -76°C = 0,12, bei -104°C = 0,12.

Das Abklingen des Absorptionssignals des EA-DHC ist schon bei Zimmertemperatur ungewöhnlich langsam (τ = 2,5 sec). Die Aktivierungsenergie ist mit 12 kcal/Mol doppelt so groß wie bei den anderen untersuchten Enaminen (Abb. 2.44).

Im nsec-Blitz lassen sich in einem geeigneten Temperaturbereich (-51°C) alle drei Prozesse — Abklingen von $^3A^*$ (bei 490 nm), Abklingen von ^{3}EA-DHC* (bei 430 nm), Entstehen von EA-DHC (bei 580 nm) — beobachten (Abb. 2.46). Alle Prozesse sind temperaturabhängig (Abb. 2.45), ein temperaturunabhängiger Konkurrenzprozess, wie er beim Styrolderivat der cis-trans Isomerisierung zugeordnet wurde, tritt nicht auf.

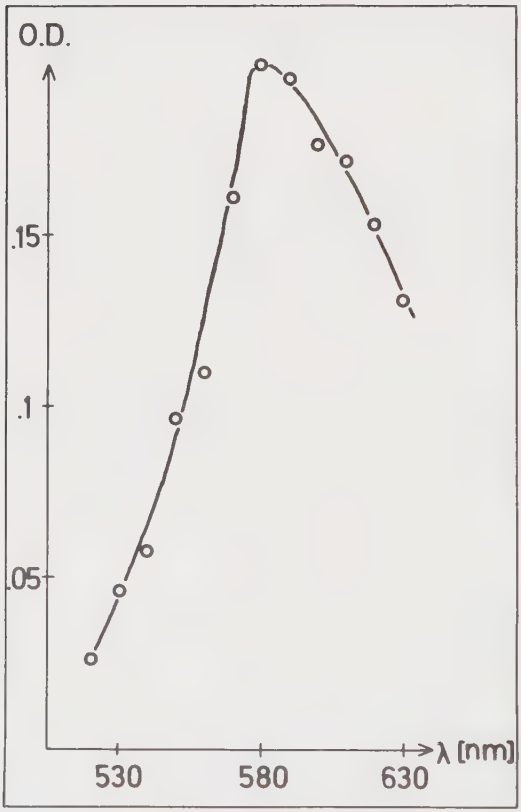


Abb. 2.43: EA-DHC-Absorptionsspektrum zwischen 520 und 630 nm in Äther. Die Werte wurden aus Abklingkurven ermittelt, die auf t = o extrapoliert werden mußten.

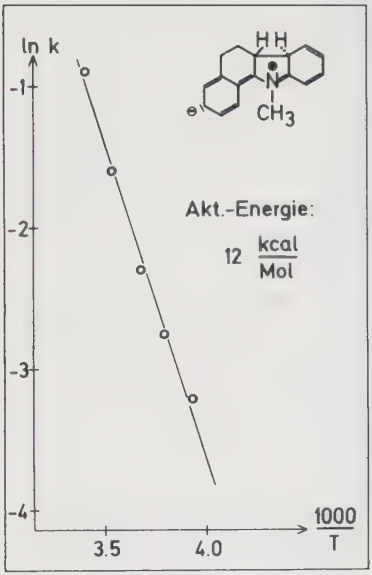


Abb. 2.44:
Arrhenius-Diagramm des anaeroben EA-DHC-Zerfalls

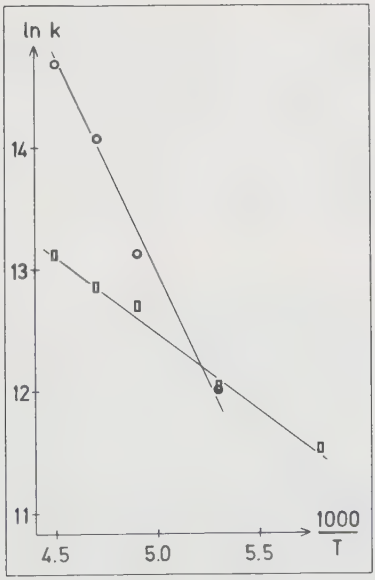


Abb. 2.45:
Arrhenius-Diagramm des $^3A^*$-Zerfalls (o o) und des $^3EA\text{-}DHC^*$-Zerfalls (□ □) in entgaster Lösung. Die Aktivierungsenergien betragen 8 bzw. 4 kcal/Mol.

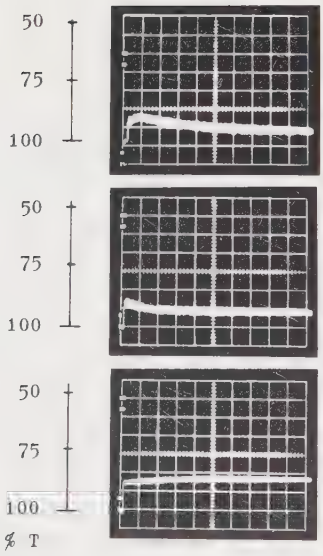
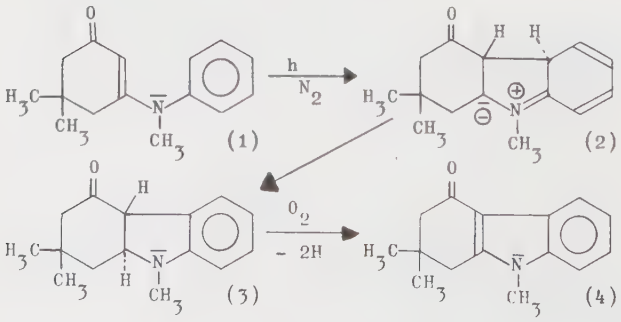


Abb. 2.46: Laserblitz-Absorptionssignale von 1,2-Dihydro-4-(N-methylanilino-) naphthalin, gemessen in entgastem Äther.

2.8.4. 5,5-Dimethyl-3-(N-methylanilino-)cyclohex-2en-1on

Auch Yamada, Konakahara und Iida [30,31] nehmen für die Photocyclisierung von 5,5-Dimethyl-3-(N-methylanilino-)cyclohex-2-en-1-on einen Mechanismus an, der über ein zwitterionisches Zwischenprodukt führt:



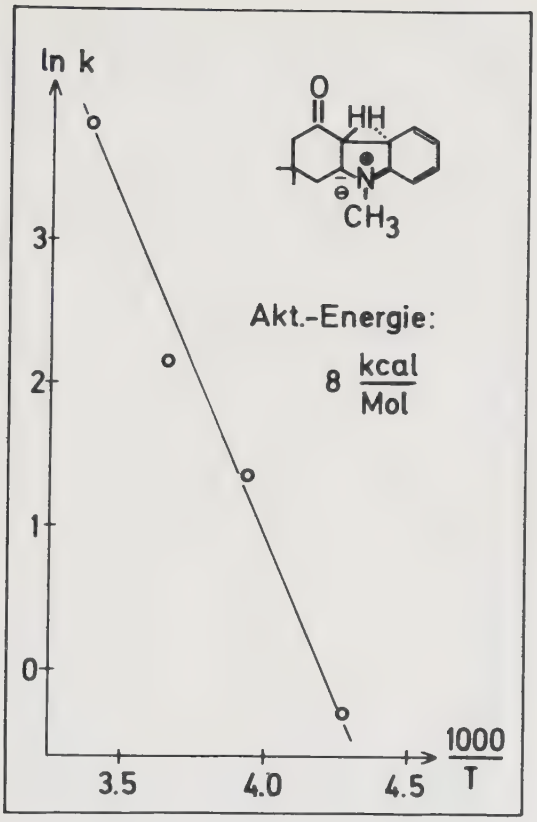


Abb. 2.47: Arrhenius-Diagramm des anaeroben FA-DHC-Zerfalls, gemessen in Äther

Die Verbindung (3) konnten die Autoren nicht isolieren. Im Gegensatz zu Chapmann fanden sie ausschließlich das Produkt (4), wahrscheinlich weil beim Aufarbeiten (die Substanz wurde unkristallisiert) Sauerstoff zugegen war. Im msec-Bereich kann das Abklingen des FA-DHC (2) beobachtet werden. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 500 nm, die Aktivierungsenergie für den Zerfall beträgt 8 kcal/Mol (Abb. 2.47), die Ausbeute nimmt mit fallender Temperatur ab (Abb. 2.48).

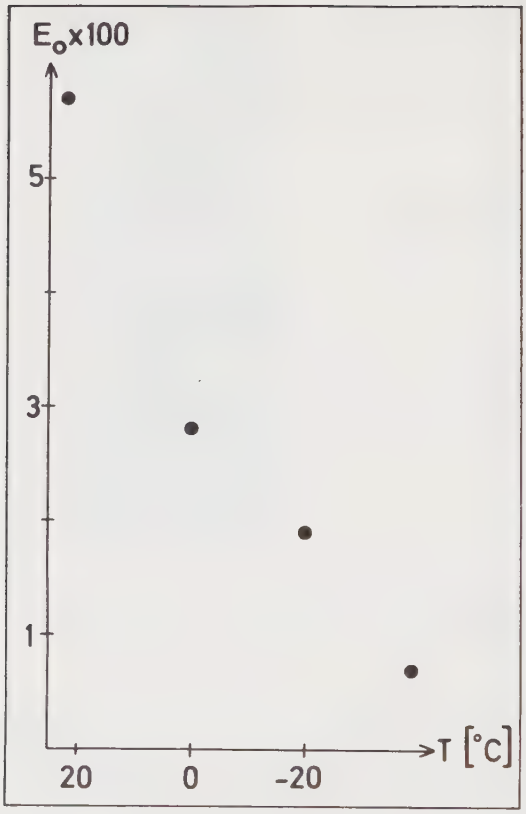


Abb. 2.48: EA-DHC-Ausbeute (E_o bei 500 nm) bei verschiedenen Temperaturen

Dem EA-DHC-Signal ist ein weiteres schnelleres Signal überlagert, für dessen Abklingen mit der nsec-Blitzlichtapparatur eine Aktivierungsenergie von 2 kcal/Mol ermittelt werden konnte (Abb. 2.49). Es könnte sich um den Amin-Triplett-Zustand oder um den EA-DHC-Triplett handeln. Ein weiteres Signal konnte nicht sicher nachgewiesen werden, vermutlich weil

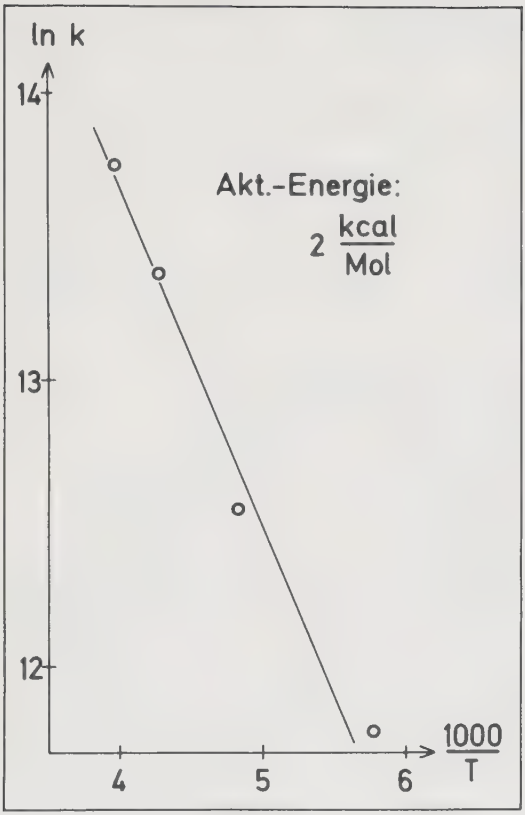


Abb. 2.49: Anaerober Triplett-Zerfall, gemessen in Äther

entweder die zwei Triplett-Zustände ähnliche Lebensdauern und Aktivierungsenergien haben oder weil man das Signal für den EA-DHC-Triplett nicht messen kann, denn in dem Bereich um λ = 430 nm, in dem das entsprechende Signal bei den anderen Enaminen beobachtet wurde, wird hier die Messung durch sehr starke Fluoreszenz gestört.

2.9. Diskussion der Enamin-Untersuchungen und Vergleich mit den Diphenylaminen

Die Ergebnisse legen das folgende Reaktionsschema für die Enamincyclisierung nahe:

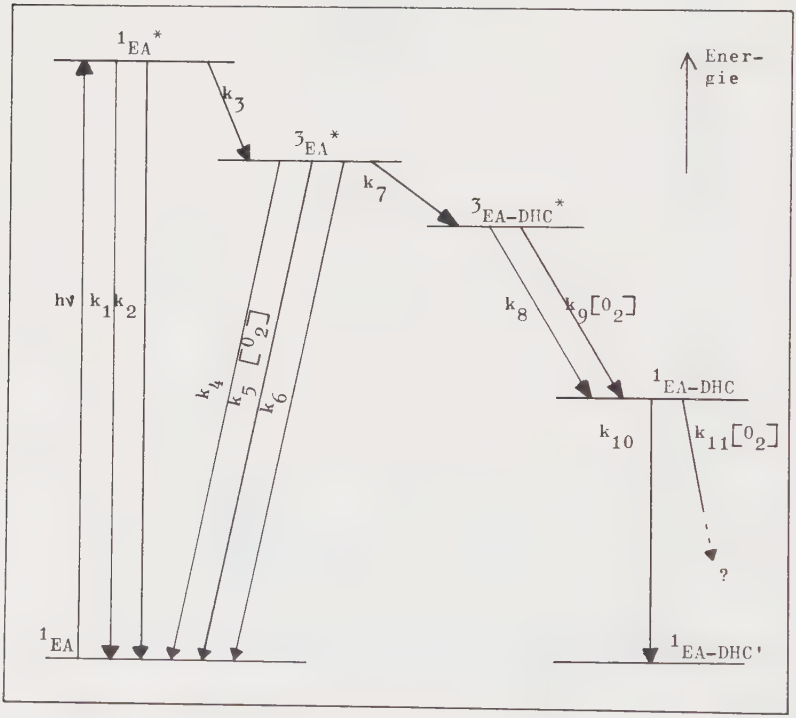


Abb. 2.50: Reaktionsschema der Enamine

k_1 : Fluoreszenz von $^1EA^*$

k_2 : Strahlungslose Desaktivierung von $^1EA^*$

k_3 : Intersystem-Crossing zu $^3EA^*$

k_4 : Phosphoreszenz von $^3EA^*$

k_5 $[O_2]$: Sauerstofflöschung von $^3EA^*$

k_6 : cis-trans Isomerisierung von ß-(N-Methylanilino)styrol

k_7 : Adiabatische Ringschlußreaktion im Triplettzustand

k_8 : Intersystem-Crossing zum EA-DHC-Grundzustand

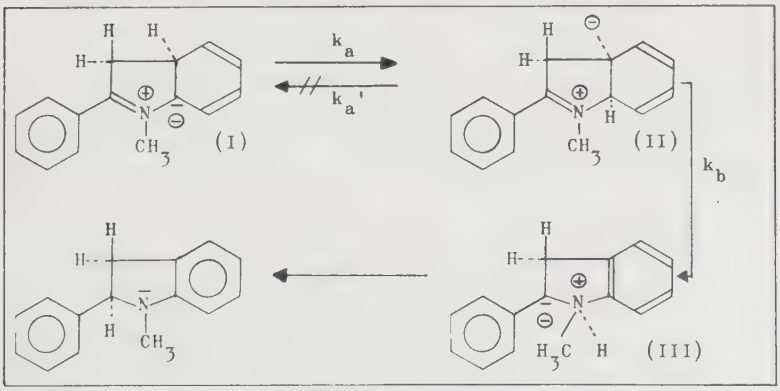
k_9 $[O_2]$: Sauerstofflöschung von $^3EA\text{-}DHC^*$

k_{10} : Zerfall von EA-DHC zu den Reaktionsprodukten

k_{11} : Nicht näher bekannte Reaktion mit O_2, die die Lebensdauer von EA-DHC stark reduziert.

Im Vergleich mit dem sehr ähnlichen Reaktionsschema der Diphenylamine (Abb. 1.1) fällt außer der dort natürlich nicht vorkommenden cis-trans -Isomerisierung (k_6) auf, daß der Reaktionsschritt $^1EA\text{-}DHC \longrightarrow {}^1EA$, die Ringöffnungsreaktion, fehlt. Möglicherweise hat sie eine so hohe Aktivierungsenergie, daß sie schon bei Zimmertemperatur eingefroren ist.

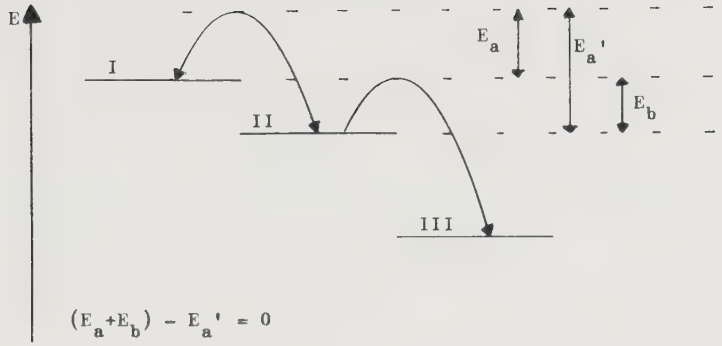
Was aus dem Schema nicht hervorgeht ist die Tatsache, daß die EA-DHC'-Bildung nicht temperaturunabhängig ist wie die analoge Reaktion bei den Diphenylaminen. Die Erklärung hierfür könnte sein, daß sich bei der Umlagerung (im Schema VIII zunächst



Schema VIII

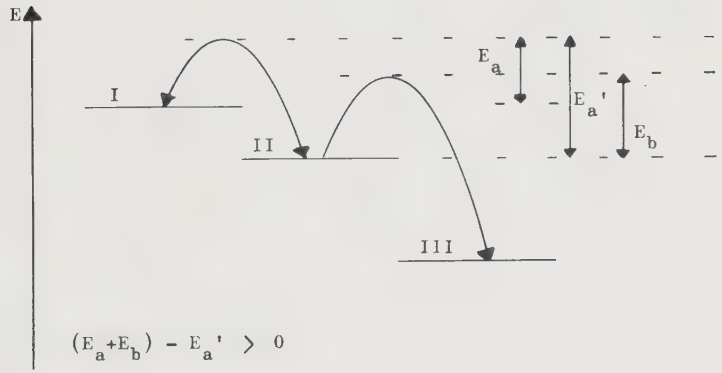
analog zu den Diphenylaminen formuliert) auftretenden Aktivierungsenergien im Gegensatz zu den meisten Diphenylaminen nicht das vorgelagerte Gleichgewicht I $\rightleftarrows$ II einstellt, sondern daß bei den Enaminen im Blitzexperiment nur k_a gemessen wird. Ebensogut ist es möglich, daß sich bei eingestelltem Gleichgewicht die Aktivierungsenergien E_a', E_a und E_b nicht gegenseitig aufheben, wie es auf S. 5 für das N-Methyldiphenylamin angenommen werden mußte. Es treten auch bei einigen Diphenylaminen von Null verschiedene Aktivierungsenergien auf. Man erhält 0,0 kcal/Mol für die DHC'-Bildung beim N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin; beim N-Methyldiphenylamin ergeben sich ganz geringe Aktivierungsenergien (Abb. 1.2), die in unpolaren Lösungsmitteln ein wenig größer sind (in 3-Methylpentan: 0,15 kcal/Mol); beim 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin beträgt sie ca. 1,4 kcal/Mol. Beim 2-Cyano-N-methyldiphenylamin legten die Ergebnisse sogar den Schluß nahe, daß bereits bei Zimmertemperatur mit einer Aktivierungsenergie von 8 kcal/Mol DHC' gebildet wird. Das entspricht ganz den Verhältnissen bei den Enaminen. Es wäre bei Annahme des vorgelagerten Gleichgewichts auch keineswegs verwunderlich, fände man ein Diphenylamin, bei dem für die DHC'-Bildung eine negative Aktivierungsenergie gemessen würde. Im folgenden werden in drei Energiediagrammen die Verhältnisse verdeutlicht, die vorliegen, wenn die Aktivierungsenergie gleich Null (Fall a), größer als Null (Fall b) und kleiner als Null (Fall c) ist:

a:



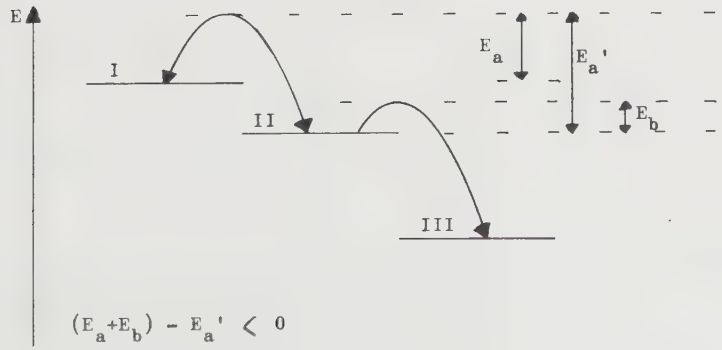
$(E_a+E_b) - E_a' = 0$

b:



$(E_a+E_b) - E_a' > 0$

c:



$(E_a+E_b) - E_a' < 0$

Man erkennt, daß die Gesamtaktivierungsenergie nur von E_b abhängt. Eine Änderung von E_a würde stets eine Änderung von E_a' um den gleichen Betrag bewirken.

Auch die gemessenen sehr kleinen Frequenzfaktoren (N-Methyldiphenylamin: 1 sec^{-1}, N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin: 0,2 sec^{-1}) können auf den Schritt k_b zurückgeführt werden. Wie auf S. 4 f abgeleitet, erhält man für den Zerfall von I den Ausdruck

$$-\frac{d\,[I]}{d\,t} = \frac{k_a^{\,o} \cdot k_b^{\,o}}{k_a'^{\,o}} \cdot [I] \cdot \exp -(E_a+E_b-E_a') \,/\, RT$$

Im Fall a vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$-\frac{d\,[I]}{d\,t} = \frac{k_a^{\,o} \cdot k_b^{\,o}}{k_a'^{\,o}} \cdot [I]$$

Nimmt man nun für $k_a^{\,o}$ einen Wert in einer für monomolekulare Reaktionen üblichen Größenordnung, z.B. $10^{14} sec^{-1}$, an und für $k_a'^{\,o}$ einen wegen der größeren Aktivierungsenergie etwas kleineren Wert, z.B. $10^{12} sec^{-1}$, so ergibt sich für den Reaktionsschritt k_b im Fall des N-Methyldiphenylamins für $k_b^{\,o}$ ein Wert von $10^{-2} sec^{-1}$. Ein solcher Wert kann nur bei einer gehemmten Reaktion auftreten.

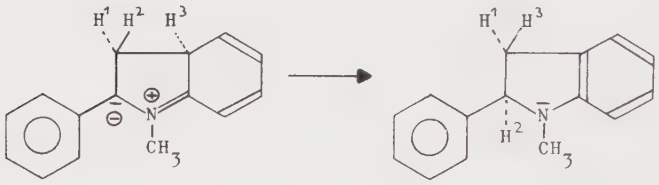
Es kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht sicher entschieden werden, ob die bei den Enaminen und beim 2-Cyano-N-methyldiphenylamin auftretenden Aktivierungsenergien auf das

Fehlen des vorgelagerten Gleichgewichts — dann wird nur k_a gemessen — oder auf einen kleinen Wert für E_b — bei eingestelltem Gleichgewicht — zurückzuführen ist. Für ein eingestelltes Gleichgewicht sprechen die unüblich kleinen Frequenzfaktoren (10^5 bis 10^9), dagegen die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion beim ß-(N-Methylanilino-)styrol: Beim Übergang von Äther auf MCH vermindert sich die Aktivierungsenergie von 6 auf 4 kcal/Mol und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei Zimmertemperatur um einen Faktor 10^3 zu. Dieses Verhalten, das beim N-Methyldiphenylamin nicht beobachtet wird (Abb. 1.2), deutet auf eine Stabilisierung des zwitterionischen EA-DHC (I) durch das polarere Lösungsmittel Äther hin. Die Zwischenprodukte II und III sind ebenfalls zwitterionisch und sollten auch stabilisiert werden. Daraus folgt jedoch bei eingestelltem Gleichgewicht eine Erhöhung sämtlicher Aktivierungsenergien (Ea,Ea' und Eb), sodaß bei der Messung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit kein deutlicher Effekt der Polarität des Lösungsmittels meßbar sein dürfte. Unwahrscheinlich ist, daß der Schritt k_b im Blitzexperiment beobachtet wird. Das wäre der Fall, wenn $k_a \gg k_b$ und k_a' sehr klein ist. Die Verbindung II sollte aber wegen der unterbrochenen Konjugation der Doppelbindungen nicht die gemessenen langwelligen Absorptionsmaxima aufweisen.

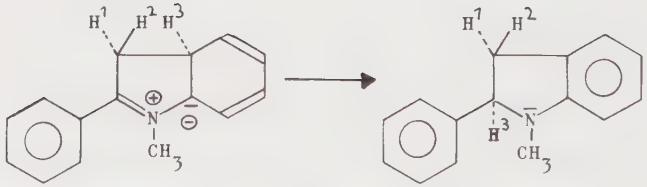
Das schwächere Argument zur Entscheidung der Frage, ob ein Gleichgewicht vorliegt, ist wahrscheinlich der Hinweis auf die niedrigen Frequenzfaktoren, die bei der Größe der hier untersuchten Moleküle auch andere Ursachen haben können.

Weiterhin ist denkbar, daß die Umlagerung FA-DHC ⟶ FA-DHC' nicht analog zu der Reaktion bei den Diphenylaminen sondern nach einem anderen Mechanismus abläuft, obwohl analoge Endprodukte entstehen. Chapman und Mitarbeiter [29] diskutieren für das Styrol- und das Cyclohexenderivat einen Mechanismus, bei dem entweder zwei aufeinander folgende 1,2-H-Verschiebungen (Fall a) oder eine 1,4-H-Verschiebung stattfinden sollen:

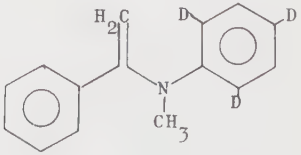
Fall a:



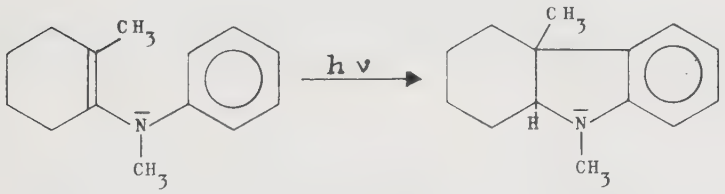
Fall b:



Chapman konnte durch Versuche mit der deuterierten Verbindung



keinen der beiden Reaktionswege ausschließen. Der Fall a entspricht bei den Diphenylaminen im Prinzip der in der Einleitung (Schema I, S. 4) formulierten und später verworfenen Umlagerung, der Fall b hingegen kann durch die Formulierung im Schema VIII (S. 91) — mit oder ohne Gleichgewicht— ausgedrückt werden. Für Fall b spricht, daß bei der Bestrahlung des ebenfalls von Chapman untersuchten 1-(N-Methylanilino-)2-methylcyclohexen das Produkt der 1,4-H-Verschiebung entsteht.



Nach Abwägung der aufgeführten Argumente liegt es näher, die für den EA-DHC-Zerfall gemessenen Aktivierungsenergien dem Schritt k_a in Schema VIII zuzuordnen, als ein vorgelagertes Gleichgewicht anzunehmen oder einen Mechanismus mit zwei aufeinanderfolgenden 1,2-H-Verschiebungen.

3. Zusammenfassung

Vorangegangene Arbeiten [1-14] hatten ein Reaktionsschema (Abb. 1.1) für die Photocyclisierungsreaktion des N-Methyldiphenylamins experimentell bestätigt, dessen interessanteste Reaktionsschritte der Übergang vom elektronisch angeregten Triplett-Zustand des Eduktes ($^3A^*$) zum angeregten Triplett-Zustand des primären Photoproduktes 4a,4b-Dihydrocarbazol ($^3DHC^*$) und dessen Umlagerung in ein ungeladenes Dihydrocarbazol (DHC') sind. Bei der Tieftemperaturbestrahlung des N-Methyldiphenylamins entsteht aus dem DHC' durch Disproportionierung zu gleichen Teilen N-Methylcarbazol (C) und Tetrahydro-N-methylcarbazol (THC).

In der vorliegenden Arbeit konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen die Struktur des THC aufgeklärt werden. Auf Grund von Rückschlüssen daraus und aus Untersuchungen von 2-substituierten Diphenylaminen wurde ein neuer Vorschlag zur Formulierung der Umlagerung des DHC zu DHC' gemacht. Für die erwähnten 2-substituierten Diphenylamine konnte in der Regel der gleiche Reaktionsmechanismus (Abb. 1.1) wie beim N-Methyldiphenylamin blitzlichtspektroskopisch nachgewiesen werden, sofern sie am Diphenylaminstickstoff methyliert waren. Bei diesen Verbindungen tritt oft als Endprodukt ein stabiles DHC' auf, das nicht disproportioniert.

Weiterhin wurde gezeigt, daß bei dem unsubstituiertem Diphenylamin die Bildung des entsprechenden DHC gleich verläuft wie bei

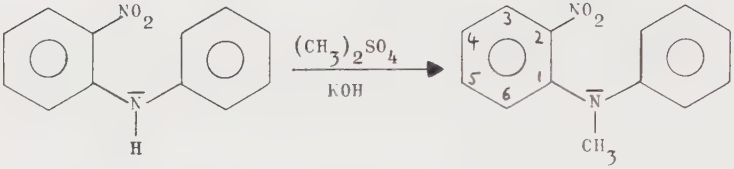
den N-methylierten Aminen. Für den weiteren Reaktionsverlauf wurde ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen. Danach wird bei Zimmertemperatur aus dem DHC nicht durch Disproportionierung, sondern durch Abspaltung von H_2 Carbazol gebildet. Durch massenspektroskopische Versuche mit N-deuteriertem Diphenylamin konnte nachgewiesen werden, daß dabei das H-Atom am Stickstoff mit abgespalten wird. Die sekundären Diphenylamine 2-Amino-, 2-Carbomethoxy-, 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin sind nicht zu der Reaktion $^3A^* \longrightarrow {}^3DHC^*$ fähig. Der Grund ist wahrscheinlich eine zu niedrige Triplett-Energie. Beim 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenylamin kann außerdem eine sterische Hinderung vorliegen.

Für die photochemische Ringschlußreaktion von aromatischen Enaminen konnte durch blitzlichtphotolytische Untersuchungen ein Reaktionsschema (Abb. 2.51) ermittelt werden, das dem der Diphenylamine sehr ähnlich ist.

Schließlich wurden die in der Literartur nicht beschriebenen Substanzen N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin und 2-Cyano-N-methyldiphenylamin synthetisiert.

4. Darstellung der untersuchten Substanzen

4.1. Darstellung von 2-Nitro-N-methyldiphenylamin



Nach einer Vorschrift von F.R. Storrie und S.H. Tucher [37] werden 40g (0,187 Mol) o-Nitrodiphenylamin und 40g KOH in 400 ml Aceton erhitzt und anschließend abgekühlt. Dann gibt man vorsichtig und langsam 60 ml Dimethylsulfat hinzu, rührt gut un und kocht für 5 Min. unter Rückfluß. Danach wird die Mischung in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl abgetrennt. Dieses wird mit Ammoniaklösung (d = 0,88) gewaschen und im Vakuum destilliert. $Kp_{1,5} = 203^{o}C$

Ausbeute: 30g oder 75 % (Rohprodukt).

5g der Substanz werden nach einer von Kühnle [38] beschriebenen Methode durch Trockensäulenchromatographie an SiO_2, Laufmittel: Cyclohexan/Äther = 7:3, von Resten der Ausgangsverbindung gereinigt[+]. Man erhält 2,3g (0,011 Mol) gereinigtes 2-Nitro-N-methyldiphenylamin (56 % des Rohproduktes) als 4. Zone der TC-Säule.

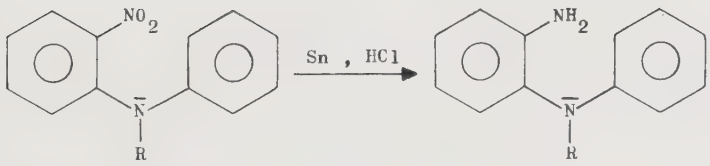
[+] Für die Trockensäulenchromatographie wird entweder Al_2O_3 Typ E (Akt. Stufe III) oder SiO_2 (Akt. Stufe III) der Fa. Woelm, Eschwege benutzt.

UV_{max} [nm] (MCH) : 406, 290, 241

Ms, m/e (% Int.) : 208 (100), 211 (38), 195 (10), 181 (100), 180 (100), 167 (40), 152 (13)

Der Rest (25g) des Ansatzes kann nach 4.2. weiterverarbeitet werden.

4.2. Darstellung von 2-Amino-N-methyldiphenylamin und 2-Aminodiphenylamin



R = H , $-CH_3$

25g des Rohproduktes aus 4.1., 2-Nitro-N-methyldiphenylamin und Nitrodiphenylamin (zusammen ca. 0,11 Mol), werden in 125 ml Äthanol und 125 ml konz. HCl mit 25g Sn-Pulver für 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Anschließend gießt man die Mischung sehr vorsichtig in 200 ml heiße 55 %ige KOH. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch abgenutscht und man erhält eine Paste, die in eine heiße Lösung von 600 ml konz. HCl und 60 ml Äthanol gebracht wird. Darin bleibt ein unlöslicher Rückstand, der abgenutscht werden muß. Das Filtrat bringt man mit 40 %iger NaOH auf pH = 9 - 10. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit CCl_4 ausge-

schüttelt. Die CCl_4-Phase wird mit H_2O gewaschen, über KOH getrocknet, filtriert und einrotiert.

Ausbeute an Rohprodukt: 17,1g (0,086 Mol) oder 79 %.

Das Rohprodukt wird durch Trockensäulenchromatographie an SiO_2, Laufmittel: Cyclohexan/Äther = 7:3, aufgetrennt. Man erhält als 4. Zone der TC-Säule 5,55g (0,033 Mol) 2-Aminodiphenylamin und als 5. Zone 5,95g (0,033 Mol) 2-Amino-N-methyldiphenylamin (zusammen 67 % des Rohproduktes).

2-Aminodiphenylamin:

UV_{max} [nm] (MCH) : 294, 286, 235

IR, ν in cm^{-1} : ν NH, NH_2 = 3350, 3385, 3445

MS, m/e (% Int.) : 184 (100), 183 (38), 182 (17), 169 (30)

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = ca. 3,9 (3H, N-H, NH_2),
δ = 6,6 - 7,3 (m, 9H, aromatisch)

2-Amino-N-methyldiphenylamin:

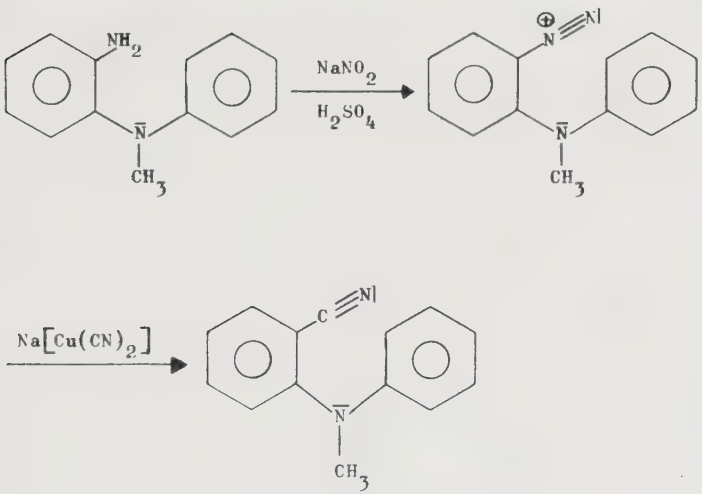
UV_{max} [nm] (MCH) : 290, 242

IR, ν in cm^{-1} : ν NH_2 = 3360, 3460

MS, m/e (% Int.) : 198 (100), 183 (24), 182 (37),

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 3,2 (s, 3H, N-Me)
δ = 3,8 (s, 2H, $-NH_2$)
δ = 6,6 - 7,3 (m, 9H, aromatisch)

4.3. Darstellung von 2-Cyano-N-methyldiphenylamin



Eine Dispersion von 3g (0,015 Mol) 2-Amino-N-methyldiphenylamin in 5,4 ml H_2SO_4 (konz. H_2SO_4, 1:1 mit H_2O verdünnt) wird im Becherglas in einem Eis/Kochsalz-Kältebad auf $-15^{\circ}C$ abgekühlt. Unter ständigem Umrühren wird bei dieser Temperatur eine Lösung von 1,05g (0,015 Mol) $NaNO_2$ in 2,5 ml H_2O zugetropft, und zwar so langsam, daß keine nitrosen Gase entstehen.

Die so hergestellte, kalte Diazoniumsalzlösung gießt man zu einer bereit gehaltenen $Na[Cu(CN)_2]$-Lösung (0,02 Mol Cu(CN) und 0,054 Mol NaCN in 12 ml H_2O) in einen 250 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler. Das Gemisch wird für 40 Min. unter Rühren auf $100^{\circ}C$ erhitzt. Unter N_2-Entwicklung bildet sich ein schwarzer Feststoff, der abgetrennt und zerkleinert wird. Danach wird er mit Äther unter Rückfluß gekocht.

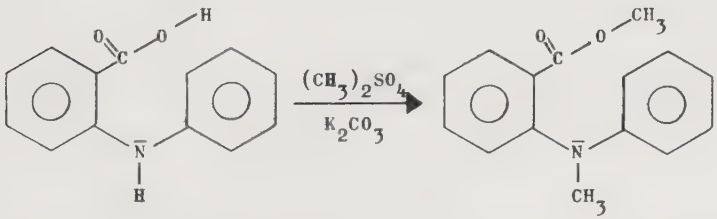
Den Extrakt trocknet man mit Na_2SO_4, filtriert ihn und rotiert ihn ein.

Ausbeute an Rohprodukt: 0,465g (0,0023 Mol) oder 15,5 %.

Das Rohprodukt wird durch Trockensäulenchromatographie an Al_2O_3, Laufmittel: Cyclohexan/CCl_4 = 1:1, gereinigt.
Man erhält 0,415g 2-Cyano-N-methyldiphenylamin (90 % des Rohproduktes) als 3. Zone der TC-Säule.

UV_{max} [nm] (MCH) : 344, 287, 240
IR, ν in cm^{-1} : ν -C≡N = 2223
MS, m/e (% Int.) : 208 (100), 207 (55), 192, 180, 169, 167 (je 10), 131 (24) 77 (40)
NMR, δ in ppm
($CDCl_3$) : δ = 3,4 (s, 3H, N-Me)
δ = 6,8 - 7,7 (m, 9H, aromatisch)
Elementaranalyse : gef. : C = 80,72 %, H = 5,77 %, N = 13,53 %
ber. : C = 80,76 %, H = 5,76 %, N = 13,46 %

4.4. Darstellung von 2-Carbomethoxydiphenylamin und 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin



10g (0,0469 Mol) N-Phenylanthranilsäure und 49,7g (0,376 Mol) K_2CO_3 werden mit 48,2g (0,188 Mol) bzw. 35,8 ml Dimethylsulfat 6 Stdn. unter Rückfluß und Rühren auf 100°C erhitzt. Die Lösung läßt man über Nacht stehen.

Anschließend werden bei 50°C etwa 100 ml H_2O portionsweise zugegeben bis keine CO_2-Entwicklung mehr zu beobachten ist und der pH-Wert etwa 9 beträgt.

Nach dem Abkühlen wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphase mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und einrotiert.

Ausbeute an Rohprodukt: 6,32g (0,026 Mol) oder 55 % .

Das Rohprodukt wird durch Trockensäulenchromatographie an Al_2O_3, Laufmittel CCl_4, aufgetrennt und gereinigt. Man erhält als dritte Zone 2g (0,008 Mol) 2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin und 0,9g (0,004 Mol) 2-Carbomethoxydiphenylamin als 4. Zone der TC-Säule.

2-Carbomethoxydiphenylamin:

UV_{max} [nm] (MCH) : 354, 285

IR, ν in cm^{-1} : ν C=O = 1685, ν NH = 3320

MS, m/e (% Int.) : 227 (56), 195 (100), 167 (40)

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 3,9 (s,3H,O-CH_3), δ = 6,8 (s,1H,N-H),
δ = 6,6 - 7,2 (m,8H, aromatisch)
δ = 7,9 (d,1H,Proton in 3 oder 6 Stellung)

Elementaranalyse : gef. C = 74,64 %, H = 5,84 %, N = 6,25 %
O = 14,19%

ber. C = 74,0 %, H = 5,73 %, N = 6,17 %
O = 14,1 %

2-Carbomethoxy-N-methyldiphenylamin:

UV_{max} [nm] (MCH) : 343, 290, 242

IR, ν in cm^{-1} : ν C=O = 1720

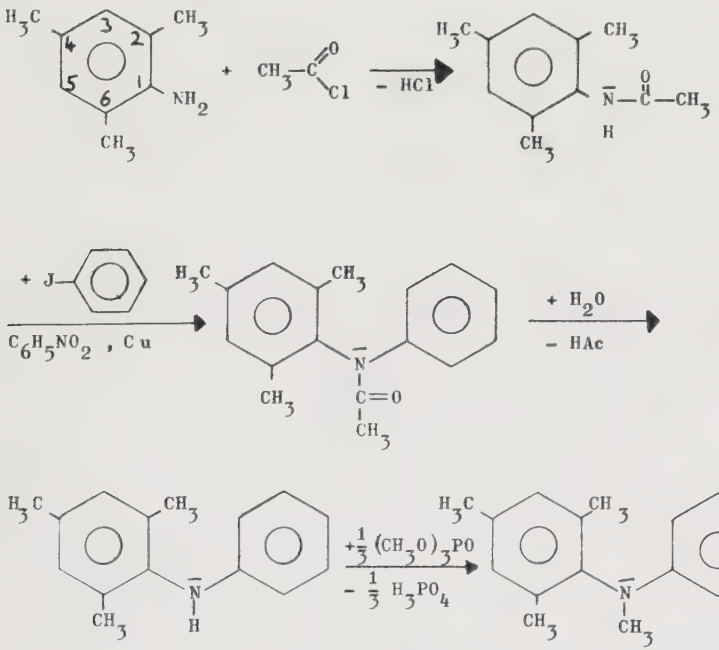
MS, m/e (% Int.) : 241 (100), 226 (10), 210 (28), 208 (34),
182 (25), 180 (31), 167 (21)

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 3,3 (s,3H,N-Me), δ = 3,6 (s,3H,O-Me)
δ = 6,5 - 7,6 (m,8H,aromatisch)
δ = 7,8 (d,1H,Proton in 3 oder 6 Stellung)

Elementaranalyse: gef. C = 74,79 %, H = 6,3 %, O = 13,36 %
N = 5,77 %

ber. C = 74,7 %, H = 6,23 %, O = 13,29 %
N = 5,81 %

4.5. Darstellung von 2,4,6-Trimethyldiphenylamin und N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin



Die Synthese wird in Analogie zu einer von I. Goldberg [38] beschriebenen Methode zur Kondensation von Diphenylaminen durchgeführt.

a) Darstellung von 2,4,6-Trimethylacetanilid

135g (1 Mol) 2,4,6-Trimethylanilin gelöst in 363 ml Dioxan werden zu einer Lösung von 79,8g (1,015 Mol) Acetylchlorid in 363 ml Dioxan in einen Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler getropft. Bei einer Erwärmung des Gemischs muß mit einem Eisbad gekühlt werden. Danach wird 30 Min. gerührt, wobei sich

ein gelblicher Niederschlag bildet. Das Reaktionsgemisch gießt man auf 750g Eis und bringt es mit 33 %iger NaOH auf pH = 3. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Leitungswasser neutral gewaschen und aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 84,5g (0,471 Mol) oder 47,7 %. Fp.: 218,7°C
IR, ν in cm^{-1} : ν C=O = 1645, ν NH = 3235

b) Darstellung von N-Acetyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin

Alle Reagenzien und das Lösungsmittel müssen vorher getrocknet werden.
84,5g (0,471 Mol) 2,4,6-Trimethylacetanilid werden mit 264 ml (2,356 Mol) Jodbenzol in 380 ml Nitrobenzol suspendiert und mit 181g (1,131 Mol) K_2CO_3 sowie 3g frisch gefälltem Kupfer (mit abs. Äther trocken gewaschen) versetzt. Der Ansatz wird bei 200°C unter Rückfluß und Rühren 48 Stdn. gekocht. Danach wird der Rückstand abgenutscht, mit 1,5 l $CHCl_3$ unter Rückfluß aufgekocht, filtriert und einrotiert.

Gewicht des Rückstandes: 69,37g, Fp.: 217,9°C

Der Rückstand besteht im wesentlichen aus nicht umgesetztem Ausgangsanilid und etwas vom gewünschten Reaktionsprodukt.

Die Substanzen werden durch Trockensäulenchromatographie an Al_2O_3, Laufmittel: Cyclohexan/Äther = 1:1, getrennt. Man erhält 3,67g (0,014 Mol) N-Acetyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin als 3. Zone der TC-Säule.

Ausbeute: 2.9 %

IR, ν in cm^{-1} : ν C=O = 1670

MS,m/e (% Int.) : 253 (88), 211 (100), 210 (57), 196 (35), 195 (35), 194 (67), 193, 181 (je 16) 180 (21), 134 (16), 118 (96), 91 (22), 78, 77 (je 36)

c) Darstellung von 2,4,6-Trimethyldiphenylamin

4,61g (0,0182 Mol) N-Acetyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin werden in 80 ml Triäthylenglykol mit 22g K OH 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wird mit 800 ml H_2O verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und einrotiert. Der Rückstand muß noch zweimal mit 100 ml H_2O aufgenommen und erneut mit Äther ausgeschüttelt werden.

Man erhält 2,635g (0,012 Mol) 2,4,6-Trimethyldiphenylamin.

Ausbeute: 68 %

Die zunächst ölige Substanz wird aus Isopentan umkristallisiert:

Fp. 56,6°C; Lit. [40]: 43°C

UV_{max} [nm] (MCH)/ε : 264/7950, 241/11700

IR, ν in cm^{-1} : ν NH = 3385; Lit.[40]: IR (CCl_4): ν NH = 3420

MS,m/e (% Int.) : 211 (100), 210 (28), 196 (30), 194 (18), 181, 180 (je 13), 134 (13)

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 2,2 (s,6H,2-Me + 6-Me), δ = 2,3 (s,3H,4-Me), δ = 5,1 (s,1H,NH), δ = 6,4 - 7,3 (m,7H,aromatisch)

Lit. [40] : δ = 2,18 (2-Me,6-Me), δ = 2,28 (4-Me), δ = 5,06 (N-H), δ = 6,93 (3-H,5-H)

Elementaranalyse : gef.: C = 85,10 %, H = 8,21 %, N = 6,47 %
ber.: C = 85,31 %, H = 8,05 %, N = 6,63 %

d) Darstellung von N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin

1g (0,0048 Mol) 2,4,6-Trimethyldiphenylamin wird in einem 250 ml Kolben mit Innenthermometer und Rückflußkühler mit 2g (0,014 Mol) Trimethylphosphat versetzt. Durch die Mischung wird 15 Min. N_2 geleitet, danach wird sie vorsichtig unter weiterem N_2-Einleiten im Verlauf von 2 Stdn. sehr langsam auf 200°C Innentemperatur gebracht. Dabei darf möglichst keine Nebelbildung auftreten. Bei 200°C wird dann 3 Stdn. gekocht, anschließend wird die etwas abgekühlte Lösung mit 100 ml N_2-gespülter 13,2 %iger NaOH versetzt und 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird die abgekühlte Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und einrotiert. Man erhält 0,74g (0,0033 Mol) N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin.
Ausbeute an Rohprodukt: 68,5 %

Das Rohprodukt wird durch Trockensäulenchromatographie an Al_2O_3, Laufmittel: Cyclohexan/CCl_4 = 1:1, gereinigt. Eine letzte Verunreinigung wird durch praeparative Gaschromatographie [+)] abgetrennt. Man erhält 0,2g (0,001 Mol) reine Substanz.

UV_{max} [nm] (MCH)/ε : 310/2713, 283/5581, 247/18566
MS,m/e (% Int.) : 225 (100), 224 (11), 210 (40), 208 (12), 195 (31), 194 (21)

+) Bedingungen wie in 6.2.

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$): δ = 2,1 (s,6H,2-Me + 6-Me),
δ = 2,35 (s,3H,4-Me)
δ = 3,2 (s,3H,N-Me)
δ = 6,3 - 7,3 (M,6H,aromatisch)

4.6. Darstellung von N-d_1-Diphenylamin

1g Diphenylamin wird in 2 ml D_2O (99,78 % D) und 6 ml Dioxan gelöst und 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird einrotiert. Massenspektroskopisch wird ein Deuterierungsgrad von ca. 60 % festgestellt.

4.7. Darstellung der Enamine

Die Darstellung der Enamine 1-(N-Methylanilino-)cyclohexen, ß-(N-Methylanilino-)styrol, 1,2-Dihydro-4-(N-methylanilino-)-naphthalin und 5,5-Dimethyl-3-(N-methylanilino-)cyclohex-2-en-1-on wurde analog einer von Hoch [42] beschriebenen Methode durchgeführt, die auch von Chapman, Eian, Blomm und Clardy [29] bzw. Yamada, Konakahara und Iida [30] benutzt wurde.

1-(N-Methylanilino-)cyclohexen:

UV_{max} [nm] (MCH) : 243, 275
MS,m/e (% Int.) : 187 (100), 186 (100), 158 (70), 144 (27), 91 (25), 77 (52), 68 (100)

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 6,65 - 7,35 (m,5H,aromatisch)
δ = 5,38 (m, 1H,olefinisch)
δ = 3,0 (s,3H,N-Me),
δ = 1,35 - 2,46 (m,8H,-CH_2-)

ß-(N-Methylanilino-)styrol:

$Kp._{2,5}$: 160°C
UV_{max} [nm] (MCH) : 242, 283
MS,m/e (% Int.) : 209 (36), 208 (46), 193 (13), 118 (100), 91 (14), 77 (30)
NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 6,6 - 7,6 (m,10H,aromatisch)
δ = 4,86 (d,2H,vinyl-)
δ = 3,22 (s,3H,N-CH_3)

1,2-Dihydro-4-(N-methylanilino-)naphthalin:

$Kp._{1,5}$: 147°C Lit.: $Kp._{0,1}$ = 148 - 150°C
UV_{max} [nm] (MCH) : 252, 296
Lit. [29] (CH) : 252 (ε = 20200), 298 (ε = 5410)
MS,m/e (% Int.) : 235 (86), 234 (100), 144 (24), 131 (53), 115 (24), 91 (23), 77 (22)
Lit. [29] : 235 (19), 234 (100), 233 (97), 143 (20), 130 (22), 105 (18), 76 (17)

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 6,5 - 7,2 (m,9H,aromatisch),
δ = 5,82 (t,1H,vinyl),
δ = 3,18 (s,3H,N-Me),
δ = 2,2 - 3,0 (m,4H,-Ch_2-),

Lit. (CCl_4) [24] : δ = 6,25 - 7,30 (m,9H,aromatisch),
δ = 5,70 (t,1H,J = 4,5 Hz,vinyl),
δ = 3,06 (s,3H,N-CH_3),
δ = 2,0 - 3,0 (m,4H,-CH-).

5,5-Dimethyl-3-(N-methylanilino-)cyclohex-2en-1-on:

Fp. : 82°C

Lit. [30] : 80°C

MS,m/e (% Int.) : 229 (76), 228 (33), 212 (57), 186 (15)
173 (100), 172 (51), 144 (50), 96 (24),
91 (12), 82 (100), 77 (35)

NMR, δ in ppm ($CDCl_3$) : δ = 7,0 - 7,6 (m,5H,aromatisch),
δ = 5,35 (s,1H, olefinisch),
δ = 3,25 (s,3H,N-Me),
δ = 2,2 (s,2H,-CH_2-),
δ = 2,1 (s,2H,-CH_2-),
δ = 1,0 (s,6H,-CH_3).

Elementaranalyse : gef. C = 78,52 %, H = 8,22 %, O = 7,05 %,
N = 6,17 %
ber. C = 78,5 %, H = 8,3 %, O = 7,0 %
N = 6,11 %

5. Beschreibung der benutzten Geräte und Apparaturen

5.1. Benutzte käufliche Geräte:

Für Schmelzpunktbestimmungen:

Mettler FP 5 + FP 51

Für IR-Messungen:

Perkin-Elmer, IR-Spektrophotometer 257

Für UV-Absorptionsmessungen:

Cary 17

Für die Gaschromatographie:

Perkin-Elmer, Gaschromatograph F 7 und präparativer Gaschromatograph F 21

Für die Massenspektrometrie:

Varian MAT, Massenspektrometer CH 7

Für NMR-Messungen:

Varian, T 60 für 60 MHz-Messungen,
Brucker-Spectrospin NMR-Gerät für 270 MHz-Messungen

Für GC-MS-Messungen konnte der Gaschromatograph F 7 mit dem genannten Massenspektrometer gekoppelt werden.

5.2. Bestrahlungsgefäße

Präparative Bestrahlungen wurden in den in Abb. 5.1. und Abb. 5.2. dargestellten Bestrahlungsgefäßen durchgeführt.

Das Glasgefäß in Abb. 5.1. besteht aus Duran-50-Glas und läßt nur die Bestrahlung von Substanzen zu, die langwelliger als etwa 300 nm absorbieren. Es besteht aus vier ineinandergeschachtelten Glasrohren A,B,C,D, von denen die drei äußeren verschmolzen sind, das innerste (A) zum Zwecke der Reinigung herausnehmbar ist. Es dient zur Aufnahme der Bestrahlungslampe (Quecksilberhochdruckstrahler TQ 150 der Fa. Quarzlampen G.m.b.H., Hanau/M., 150 W Brennerleistung.)

Durch Rohr B wird eine geeignete Filterflüssigkeit mit einem kleinen Thermostaten bei ca. 20°C umgepumpt, die nicht nur unerwünschte Wellenlängen der Lampenemission herausfiltern, sondern auch das Lampenrohr kühlen soll.

Rohr C stellt einen Vakuummantel dar, der die Wärmeleitung von der Lampe zu der zu bestrahlenden Lösung in Rohr D unterbindet und einen Temperaturgradienten in der Lösung verhindert.

Die Lösung in Rohr D wird mit einem teflonbeschichteten Magnetrührer gerührt. Durch den einen Hals des Rohrs wird getrockneter Stickstoff in die Lösung geleitet. Durch eine Bohrung im Stopfen des anderen Halses tritt der Stickstoff wieder aus, durch eine weitere Bohrung desselben Stopfens können mit einem Teflonschlauch Proben entnommen werden, um z.B. die Reaktion

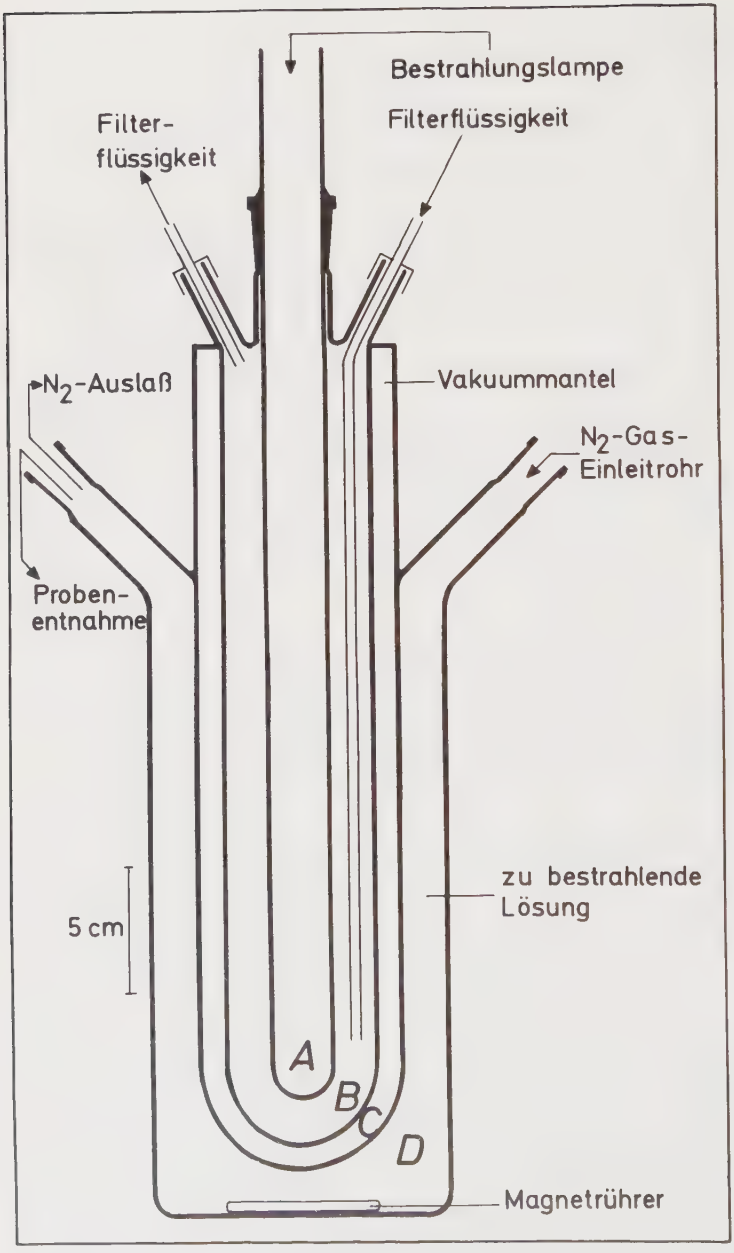


Abb. 5.1.: Bestrahlungsgefäß aus Duran-50-Glas

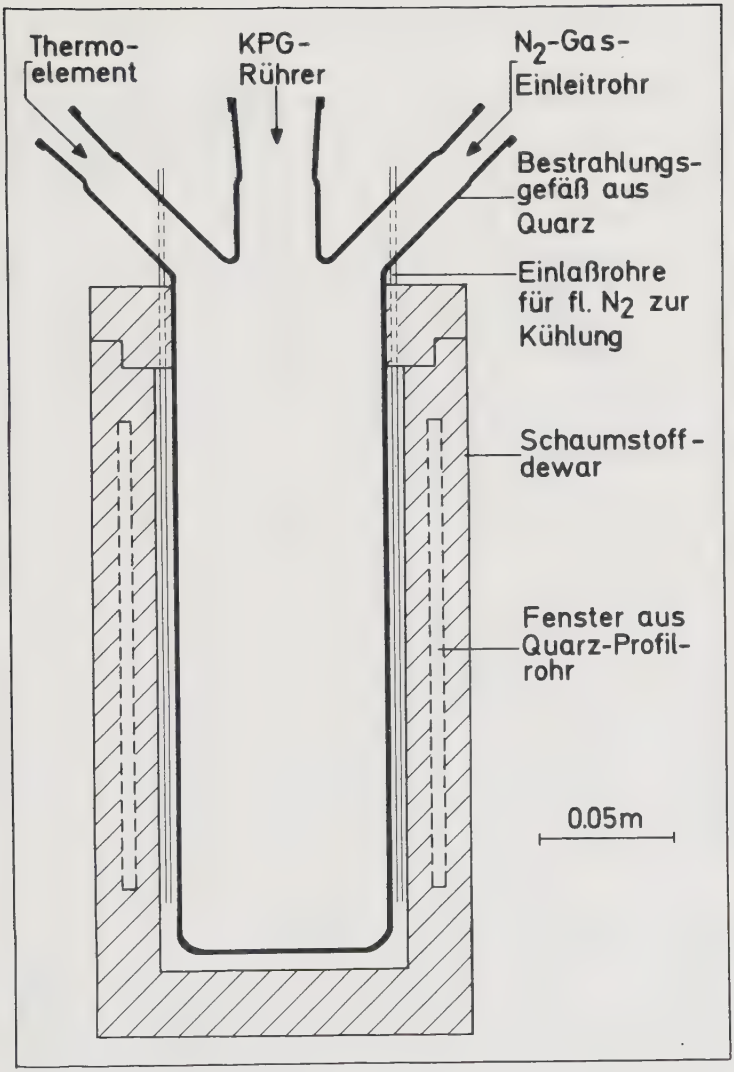


Abb. 5.2: Bestrahlungsgefäß aus Quarz

UV-spektroskopisch zu verfolgen.

Das Gefäß wird mit einem Kühlbad, das durch einen Kryostaten temperiert wird, auf die gewünschte Bestrahlungstemperatur eingestellt.

Für Substanzen, die nur unterhalb 300 nm absorbieren, mußte das in Abb. 5.2 skizzierte Bestrahlungsgefäß aus Quarz verwendet werden. Das Gefäß hat einen NS-29-Hals zur Einführung eines KPG-Rührers und zwei NS-14,5-Hälse, durch die Stickstoff eingeleitet, Proben entnommen und ein Thermoelement zur Temperaturregelung eingeführt werden können. Das Gefäß steckt in einem Schaumstoff-Dewar, in den durch Metallrohre zur Kühlung flüssiger Stickstoff - thermostatisch geregelt - eingeleitet wird. Die Bestrahlung geschieht von außen durch 4 Fenster in dem Schaumstoffdewar, die aus evakuiertem Quarz-Profilrohr (0,5 x 2 cm) gefertigt sind. Zur Bestrahlung stellt man die Apparatur in einen photochemischen Reaktor (Typ Rayonnet RPR 100, Fa. The Southern New England Ultraviolet Company, Middletown, Connecticut, USA).

5.3. Apparatur zur Kühlung von Küvetten

Zur Aufnahme von Tieftemperaturabsorptionsspektren dient die in Abb. 5.3. schematisch dargestellte Apparatur. Prinzipiell gleich sind Anlagen zur Kühlung von Küvetten in Blitzlichtapparaturen.

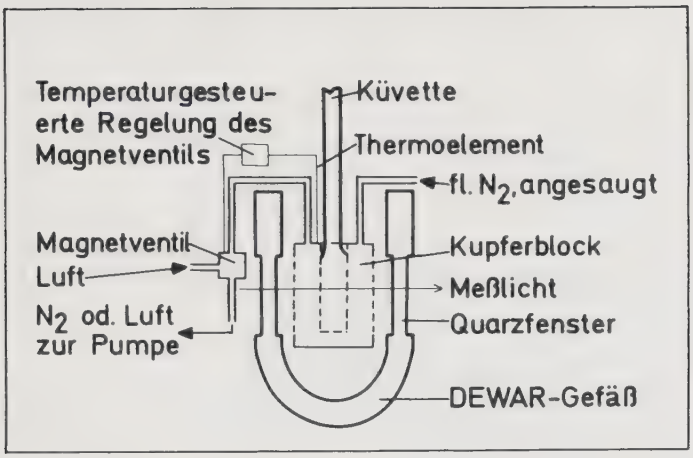


Abb. 5.3 : Schematische Darstellung einer Apparatur zur Aufnahme von Tieftemperatur-Absorptionsspektren

Die Küvetten stecken in einem Kupferblock, der Bohrungen zum Durchgang des Meßlichts und ggf. senkrecht dazu Bohrungen für Anregungs- bzw. Blitzlicht hat. Der Kupferblock wird in ein Dewar-Gefäß geschoben, das entweder Quarzfenster hat oder ganz aus Quarz hergestellt ist. Zur Kühlung wird flüssiger Stickstoff von einer Pumpe durch Kanäle im Kupferblock gesaugt. Die Temperatur des Kupferblocks wird mit einem Thermoelement gemessen. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so wird durch Öffnen eines Magnetventils dafür gesorgt, daß die Pumpe anstelle von flüssigem Stickstoff nur noch Zimmerluft ansaugt.

5.4. Die Blitzlichtapparaturen

Die in dieser Arbeit benutzte msec-Blitzlichtapparatur ist weitgehend mit der von Linschitz [37] beschriebenen identisch (Vgl. auch [5]).

Blitzlampenspannung: 20 KV
Halbwertszeit der Entladung: 5 µsec
Meßlicht senkrecht zum Anregungslicht
Monochromator (Bausch & Lomb), 500 mm Brennweite, Auflösungsvermögen 3 nm/mm Spaltbreite
Photomultiplier: RCA 1 P 28 mit Hochspannungsnetzgerät von Northeast Scientific Corp.

Die nsec-Blitzlichtapparatur ist bei Schomburg [36] ausführlich beschrieben. Als Anregungslicht diente ein N_2-Laser:

Emissionswellenlänge: 337 nm
Leistung: 10^{15} Quanten pro Blitz, Pulsbreite 3 nsec
Abmessungen des Laserlichtflecks: 20 x 0,7 mm
Als Detektor diente ein RCA 1 P 28 Photomultiplier mit 5 nsec Auflösung:

Meßlichtquelle:
150 W Xenon-Lampe, gepulst auf 1200 W für 1 - 2 msec.
Meßlichtstrahlengang in der Probe senkrecht zum Anregungslicht. Optische Weglänge in der Küvette: 20 mm

6. Beschreibung der durchgeführten Versuche

6.1. Bestrahlungen

Zur Bestrahlung in den unter 5.2. beschriebenen Bestrahlungsgefäßen wurden 600 bis 800 ml 10^{-3} molarer Lösungen der betreffenden Substanz in Isopentan (destilliert und chromatographiert [44]) eingesetzt und bei der gewünschten Temperatur bestrahlt. Die geeignete Temperatur für Tieftemperatur-Versuche ergibt sich aus dem jeweiligen Arrhenius-Diagramm des DHC-Zerfalls: Die Temperatur muß im Bereich des waagerechten Astes liegen. Der Fortgang der Reaktion ließ sich durch UV-Absorptionsmessungen von Proben der Lösung in regelmäßigen Abständen beobachten. Das Spektrum der bestrahlten Probe konnte vorher im Küvettenversuch ermittelt werden. Normalerweise ist die Reaktion beendet, wenn sich das UV-Spektrum nicht mehr ändert. Wenn auch die Produkte photochemisch reagierten (wie beim N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin) war es erforderlich, die Reaktion vorher abzubrechen. Sollte die Reaktion unter O_2-Ausschluß stattfinden, so mußte 2 Stdn. vor Beginn und während der Bestrahlung mit Stickstoff [+] gespült werden.

Die Bestrahlungsdauer lag je nach Substanz und Bestrahlungsgefäß zwischen 0,2 und 12 Stunden. Zur Aufarbeitung der Ansätze wurde das Isopentan bei Zimmertemperatur im Stickstoffstrom vertrieben.

[+] Der Stickstoff wurde mit einem Klein-Absorber Oxisorb "F" der Fa. Messer-Griesheim auf 99,999 Vol % gereinigt.

6.2. Trennung von Reaktionsprodukten

Sollten, wie im Falle von N-Methyldiphenylamin, 2-Cyano- und 2-Amino-N-methyldiphenylamin Carbazole von Hydrocarbazolen abgetrennt werden, so wurde die bestrahlte Lösung im N_2-Strom auf ca. 100 ml eingeengt und mehrfach mit konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei blieb das Carbazol jeweils in der organischen Phase. Beim Verdünnen der HCl-Phase scheiden sich die Hydrocarbazole als schleimige Substanz ab.

Die aus N-Methyl-2,4,6-trimethyldiphenylamin gebildeten Dihydrocarbazole konnten zum Teil durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt werden.

GC-Bedingungen:

Gerät: Perkin Elmer F 21

Trägergas: N_2

Strömungsgeschwindigkeit hinter FID: 6,4 ml/Min

Strömungsgeschwindigkeit am Auslaß: 1200 ml/Min

GC-Trennsäule:

1,72 m lang, Ø außen 25 mm, Säulenfüllung: 5 % Silicongummi SE 52 auf Celite 60 - 100 mesh

Temperatur: Trennsäule = 180°C, Einspritzblock = 235°C,
Leitungen = 245°C, Verteiler-Ofen = 260°C,
Spinne = 220°C

FID:

Strömungsgeschwindigkeit H_2 : 35 ml/Min

Strömungsgeschwindigkeit Luft : 360 ml/Min

Aufgegebene Probenmenge: ca. 25 mg bestrahlte Substanz,
gelöst in 0,5 ml $CHCl_3$

6.3. Blitzexperimente und Küvettenbestrahlungen

Die Versuche mit Diphenylaminen wurden in MCH (chromatographiert [44]) als Lösungsmittel durchgeführt, das zu je ca. 5 % mit Isopentan und Äther versetzt wurde, um die Glasbildung bei tiefen Temperaturen zu erleichtern.

Für Messungen unter O_2-Ausschluß wurden die Proben nach der üblichen Einfrier-Auftau-Methode an einem Pumpstand entgast.

Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß die optische Dichte der Lösungen etwa bei 1 lag. Die Schichtdicke für das Meßlicht betrug beim msec-Blitz 10cm, beim nsec-Blitz 2 cm.

Die Versuche mit den Enaminen wurden analog durchgeführt mit Äther (Merck, Uvasol) als Lösungsmittel. Für die stark hydrolyseempfindlichen Substanzen wurde die Substanz selbst als Trockenmittel benutzt: Es wurden Proben entgast, die molare Lösungen der Substanzen enthielten. Dabei konnte höchstens ca. 1 % der Substanz durch Hydrolyse zerstört werden, wenn Natrium-getrockneter Äther verwendet wurde. Die Glasapparatur an der Küvette mußte nun so beschaffen sein, daß aus dem Vorratsgefäß mit der molaren Lösung ein kleiner Tropfen in die

Meßküvette gegossen werden und dieser durch Abdestillieren vom Lösungsmittel aus dem Vorratsgefäß in die Meßküvette auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden konnte.

6.4. Massenspektrometriebedingungen

Bei der Aufnahme von Massenspektren sowohl bei der Produktanalyse (Kap. 2) als auch bei der Überprüfung von synthetisierten Substanzen (Kap. 4) wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet:

BDG : 1/10 V
SEV : 1500 KV
Elektronen-Emission: 300 µA
Elektronen-Energie: 70 eV
Ionen-Quellen-Temperatur : 112°C
Auflösung: 1000 Masseneinheiten

7. Literaturverzeichnis

1) E.J. Bowen und J.N.D. Eland, Proc.Chem.Soc.London,202 (1963)

2) K.H.Grellmann,G.M.Sherman und Linschitz, J.Am.Chem.Soc. 85, 1881 (1963)

3) H. Linschitz und K.H. Grellmann, ibid 86, 303 (1964)

4) E. Tauer, Diplomarbeit, Univ. Erlangen, 1966

5) F.W. Förster, Doktorarbeit, Univ. Stuttgart, 1971

6) F.W. Förster und K.H. Grellmann, J.Am.Chem.Soc. 94, 634 (1972) u.

7) F.W. Förster und K.H. Grellmann, Chem.Phys. Letters 14, 536 (1972)

8) F.W. Förster, K.H. Grellmann und H. Linschitz, J.Am.Chem.Soc. 95, 3108 (1973)

9) Th. Wolff, Diplomarbeit, Univ. Göttingen, 1972

10) Gabriela Fischer, F. Fischer, K.H. Grellmann, H. Linschitz und Aysel Temizer, J.Am.Chem.Soc. 96, 6267 (1974)

11) T.I. Kemp, J.P. Robert, G.A. Salomon und G.F. Thompson, J. Phys. Chem. 71, 3052 (1967)

12) T.I. Kemp, J.P. Robert, G.A. Salomon, und G.F. Thompson, J. Phys. Chem. 72, 1464 (1968)

13) H. Shizuka, Y. Takayama, J. Tanaka und T. Morita, J.Am.Chem. Soc. 92, 7270 (1970)

14) H. Shizuka, Y. Takayama, J. Tanaka, S. Matsumoto und T. Morita, J.Am.Chem.Soc. 93, 5987 (1971)

15) W.M. Moore, D.D. Morgan und F.R. Stermitz, J.Am.Chem.Soc. 85, 829 (1963)

16) F.B. Mallory, C.S. Wood und J.T. Gordon, ibid 85, 828 (1963)

17) K.A. Muszkat und E. Fischer, J.Chem.Soc.(B), 662 (1967)

18) D. Gegiou, K.A. Muszkat und E. Fischer, Chem. Commun. 447 (1965)

19) E.V. Blackburn, C.E. Loader und C.J. Timmons, J.Chem.Soc. (C), 166 (1970)

20) A. Bromberg, K.A. Muskat und E. Fischer, Israel J.Chemistry 10, 765 (1972)

21) R. Naef und E. Fischer, Helv.Chim.Acta 57, 2224 (1974)

22) P. Hadlick, R. Klem und H.T. Crawford, J.Org.Chem. 39, 1587 (1974)

23) P.J. Black und M.L. Heffernan, Austr.J.Chem. 18, 353 (1965)

24) Y. Maki, M. Suzuki, T. Hosokami und T. Furuta, J.Chem.Soc. (Perk. I) 1354 (1974)

25) J.P. Ferris und F.R. Antonucci, J.Chem.Soc. (Chem.Comm.) 126 (1972)

26) J.P. Ferris und F.R. Antonucci, J.Am.Chem.Soc. 96, 2010 (1974)

27) O.L. Chapman und G.L. Eian, J.Am.Chem.Soc. 90, 5329 (1968)

28) A. Bloom und J.C. Clardy, Chem.Commun. 531 (1970)

29) O.L. Chapman, G.L. Eian, A. Bloom und J. Clardy, J.Am.Chem. Soc. 93, 2918 (1971)

30) K. Yamada, T. Konakahara und H. Iida, Bull.Chem.Soc.Japan, 46, 2504 (1973)

31) K. Yamada, M. Kamei, Y. Nakano, H. Kasimura und H. Iida, Tetrah. Letters, 1741 (1974)

32) L.F. Hinkel und G.H.R. Summers, J.Chem.Soc.(1952), 2813

33) K.H. Grellmann, Ber.d.Bunsenges.f.Phys.Chemie 73, 827 (1969)

34) D. Farasin, C. Kaucheres und L.M. Schwartz, J.Am.Chem.Soc. 94, 180 (1972)

35) P.F. Shaw, J.Chem.Soc., 2116 (1951)

36) H. Schomburg, Diplomarbeit, Göttingen (1971)

37) F.J. Storrie, J.H. Tucker, J.Chem.Soc., 2460 (1931)

38) W. Kühnle, Woelm Information 56 + 57

39) Irma Goldberg, Chem.Ber. 40, 4541 (1907)

40) J. Itier und A. Casadevall, Bull.Soc.Chim.France, 2342 (1969)

41) H. Linschitz, J.Am.Chem.Soc. 80, 4826 (1958)

42) J. Hoch, C.R. Acad. Sci., Paris, 200, 938 (1935)

43) Messer-Griesheim-Prospekt Nr. 94.0301

44) W. Kühnle, Woelm Information 5a

8. Lebenslauf

Am 19. November 1948 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Hans Wolff und seiner Ehefrau Erna, geb. Knettel, in Hagen /Westf. geboren.

Von Ostern 1955 an besuchte ich vier Jahre lang die ev.Bismarck-Schule in Hagen und wechselte nach bestandener Aufnahmeprüfung zu Ostern 1959 an das staatliche altsprachliche Albrecht-Dürer-Gymnasium zu Hagen, wo ich am 4. Juli 1967 das Reifezeugnis erhielt.

Im Wintersemester 1967/68 begann ich an der Universität Göttingen mit dem Studium der Chemie. Dort legte ich im Oktober 1971 die Diplom-Vorprüfung ab und fertigte anschließend am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie, in Göttingen-Nikolausberg meine Diplomarbeit "Untersuchungen zum Mechanismus der Photocyclisierung von N-Methyldiphenylamin" an. Danach bestand ich im Oktober 1972 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Universität Göttingen.

Seitdem arbeite ich - wieder am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie - an meiner Doktorarbeit.